Untersuchungen über die katalytischen Vorgänge an Kohle—Sauerstoffelektroden

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Georg Otto Grimm

aus Hinwil (Zürich)

Basel 1931

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.
Spezialdruckerei für Dissertationen

Untersuchungen über die katalytischen Vorgänge an Kohle—Sauerstoffelektroden

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Georg Otto Grimm

aus Hinwil (Zürich)

Basel 1931

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.
Spezialdruckerei für Dissertationen

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. A. Schmid.

Basel, den 23. Juni 1931.

W. Matthies,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Unter den vielen möglichen Kombinationen für Primärelemente hat sich in der Technik auf die Dauer nur eines eingeführt, das im Jahre 1867 von Leclanché zusammengestellte Element Zink/Ammonchlorid/Kohle—Braunstein.

Die wesentliche Schwierigkeit bei der Herstellung von solchen Elementen liegt in der Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels, das nicht nur der Anforderung an einfache Handhabung, sondern auch weitgehend der Anforderung an Gefahrlosigkeit genügen muß.

Die Patentliteratur über das Gebiet der Primärelemente zeigt fast nur Versuche zu Neuerungen an der Anode. Die Wahl des (amalgamierten) Zinks als Kathode stellt eine nahezu ideale Lösung dar.

Im Jahre 1801 machten Davy und van Marum die Beobachtung, daß die Klemmenspannung einer Voltasäule in reinem Sauerstoff längere Zeit auf der Höhe der EMK. bleibt als in Luft. Zugleich wurde dabei ein merkbarer Verbrauch an Sauerstoff konstatiert.

Auch mit Luft wurden später ähnliche Ergebnisse erhalten, als man die Elektroden mit Substanzen präparierte, die infolge ihrer Oberflächenbeschaffenheit Sauerstoff reichlich adsorbieren, oder auf Grund chemischer Vorgänge Sauerstoff reversibel binden. Als aktive Substanz wurde Platinmohr verwendet, niedergeschlagen auf Platin, Silber, Blei, Antimon. Maiche verwendete dann als Trägermaterial Holzkohle. Später bemerkte dann Barnett (1894), daß bei Verwendung geeigneter Kohle die Platinierung nicht mehr wesentlich war.

Trotz der Wirksamkeit dieser erwähnten Kombinationen erlangten sie keine wesentliche praktische Bedeutung, da das Leclanchéelement bei gleicher Belastbarkeit kleiner war.

Ohne praktischen Erfolg blieben auch die Versuche von Grove mit seiner Gaskette.

Die Barnettschen Versuche der Verwendung von Luftsauerstoff an Kohle wurden jedoch zu gleicher Zeit von Smale wissenschaftlich weitergeführt. Er bestimmte das Potential von Sauerstoff an Kohle in doppeltnormaler Schwefelsäure, wobei er $e_h = +0{,}674$ fand[1]*).

Etwa 30 Jahre später führte F. Förster ähnliche Messungen durch (Graphit statt Kohle) und erhielt ähnliche Werte. Er nimmt bei diesen Vorgängen eine Analogie an mit dem Platin. Hier wie dort nimmt er eine intermediäre Bildung von Primäroxyden (Suboxyde) an[2].

Wenn auch die Frage der Verwendung von gasförmigem Sauerstoff zur Stromerzeugung die ganzen Jahre hindurch wissenschaftlich bearbeitet wurde, so tendierten diese Arbeiten doch im wesentlichen in der Richtung eines Brennstoffelementes, d. h. eines Elementes, bei dem Kohlenstoff als solcher oder in Form energiereicher, gasförmiger Verbindungen bei mittleren Temperaturen zur Energielieferung herangezogen wurde[3].

Abweichend davon wurde die Frage der Heranziehung gasförmigen Sauerstoffs bzw. Luft als Depolarisator erst in den letzten Jahren wieder aufgenommen. Das für die Praxis wichtig Gegensätzliche liegt darin, daß im ersten Falle bewußt unter Verbrauch der Kohle Strom erzeugt wird, währenddem im zweiten Falle die Kohle als katalytischer Sauerstoffüberträger aufgefaßt wird.

Es läßt sich auf Grund der im Anhang auszugsweise zitierten Patentliteratur als allgemeiner Leitgedanke erkennen, daß neben einer möglichsten Vergrößerung der katalytisch wirksamen Oberfläche diese vor Vernässung, als einem wesentlich die Leistung des Elementes beeinträchtigenden Faktor, geschützt wird. Dieser Schutz wird entweder dadurch erzielt, daß die aktive Oberfläche mit einer so dünnen Schicht eines wasserabweisenden Mittels (Paraffin, Erdalkaliseifen) überzogen wird, daß der elektrische Widerstand dieser Schicht innerhalb so kleiner Grenzen bleibt, daß die Wirksamkeit der Anordnung nicht beeinträchtigt wird, oder die Kohlenporen der dem Elektrolyten zugekehrten Schicht werden mit einem in Wasser stark quellenden Kolloid (Stärke,

*) Die Notenziffern verweisen auf das Literaturverzeichnis am Schluß.

Leim) imprägniert, das bei der Erstbenetzung der Elektrode so stark quillt, daß es im Gelzustande die Poren ganz zu füllen vermag. So kann der Elektrolyt mit der aktiven Oberfläche nur indirekt in Berührung treten, indem die Schicht natürlich ionendurchlässig sein muß. Die Dauerhaftigkeit derartiger Kohleüberzüge ist erfahrungsgemäß derart groß, daß vermutlich kataphoretische Vorgänge bei der dauernden Trockenhaltung der Elektroden eine wesentliche Rolle spielen.

Die Konstrukteure haben sich mit dem praktischen Erfolg, ihre Elemente mit einem (scheinbar) kostenlosen Depolarisator (Luft) zu betreiben, im wesentlichen begnügt, währenddem die wissenschaftliche Erforschung der Vorgänge fast nicht bearbeitet worden ist. Von den wenigen Arbeiten, die sich mit der Kohle als Sauerstoffüberträger befassen, seien erwähnt: A. Nasaryschwily, Galvanische Elemente mit Luftsauerstoffdepolarisation, und St. V. Naray Szabo, Die Diffusionssauerstoffelektrode[4, 5]. Von diesen Arbeiten beschäftigt sich die erste nur mit Vergleichen solcher Elemente mit Braunsteinelementen, ohne näher auf die chemischen Vorgänge einzugehen. Der zweite Autor jedoch benutzt zur Erklärung der Wirksamkeit der Kohle einen hypothetischen chemischen Vorgang, der in seinem ganzen Charakter so unwahrscheinlich anmutet, daß damit die Berechtigung zu einer intensiven wissenschaftlichen Erforschung der Frage gegeben war, was Inhalt und Zweck vorliegender Arbeit bedeutet. Der Verfasser der zweiten Arbeit behauptet nämlich, daß für die Depolarisation von solchen Elementen die Bildung einer Kohlenstoffsauerstoffverbindung maßgebend sei, welche intermediär entstehen und wieder zerfallen soll unter Abgabe von aktiviertem Sauerstoff.

Experimenteller Teil.

I. Wahl des Kohlenmaterials und allgemeine Versuchsanordnung.

Für die Bereitung der Kohlen im allgemeinen ist maßgebend, daß sie neben hoher Porosität einen kleinen Widerstand zeigen sollen. Da jede dieser Eigenschaften die andere beeinträchtigt, so ist eine günstige Zusammensetzung nur gefühlsmäßig empirisch in längeren Versuchsreihen zu erreichen. Eine zu diesen Untersuchungen brauchbare Kohle wurde erhalten nach folgendem Ansatz:

30 g fein gepulverte Lindenholzkohle,
20 g Kunstgraphit,
20 g syr. Asphalt,
60 g Benzol,

werden zu einer gleichmäßigen Paste geknetet und in Formen geformt. Die so vorbereiteten Kohlen werden dann in einer Muffel in Kohlepulver gebettet, um sie vor Oxydation zu schützen, und erhitzt. Die Brenntemperatur beträgt ca. 600° und die Brenndauer eine Stunde. Es entsteht so ein mechanisch recht solides Elektrodenmaterial, mit mattschwarzem Bruch ohne graphitischen Glanz und einer Porosität von 45%.

Aus Gründen der maximalen Wirksamkeit der zusammengestellten Versuchselemente wurde der Kohle erstmals die Form einer Platte von 60 × 30 × 6 mm gegeben, diese mit zwei an den Schmalseiten befestigten Korkstücken schmimmend gemacht, sodaß sie mit ihrer Oberseite aus dem Elektrolyten ragte. Die perforierte Zinkelektrode befand sich in wagerechter Lage unter der Kohleelektrode, womit erreicht wird, daß die Konzentrationsverhältnisse im Element, insbesondere an der Kohle, verhältnismäßig lange konstant bleiben, Störungsfaktoren von dieser Seite also möglichst vermieden werden. Der Elektrolyt war eine gesättigte Ammoniumchloridlösung.

Die in der Einleitung erwähnte Imprägnierung mit wasserabweisenden Mitteln, die jedoch nur für die Dauerwirkung der Elektrode wichtig ist, wurde für diesen Kontrollversuch so erzielt, daß die Kohle nach ihrer Fertigstellung oberflächlich mit einer 5 %igen Benzol-Paraffinlösung imprägniert wurde. Es sei hier jedoch bemerkt, daß diese Imprägnation nach jedem anderen in der Patentliteratur auffindbaren Verfahren geschehen kann.

Bei Kohlen, die sehr tief in die Flüssigkeit tauchen, ist die Imprägnierung wohl kaum entbehrlich, da sie in diesem Falle nicht nur die Kapillarität, sondern auch den hydrostatischen Druck zu überwinden hat.

Um einen Begriff über die Belastbarkeit einer solchen Kohleanode bei dieser Anordnung zu geben sind unter I, II und III die bei gegebenem Widerstand entnehmbaren Wattzahlen als Funktion der Zeit gegeben, wobei I und II imprägnierte, III eine unimprägnierte Kohle darstellen. Wir ersehen daraus allgemein, daß schon bald nach der ersten Stunde unter stetigem Abfallen der Wert der konstanten Dauerbelastbarkeit einem gewissen Endwert zustrebt, der als charakteristischer Wirkungswert für die betreffende Elektrode gelten kann.

Tabelle I.

I.				II.				III.			
Min.	Volt	Amp.	Watt	Min.	Volt	Amp.	Watt	Min.	Volt	Amp.	Watt
0	0,85	0,20	0,170	0	0,80	0,100	0,080	0	0,75	0,10	0,075
10	0,65	0,18	0,117	20	0,71	0,095	0,063	10	0,72	0,10	0,072
20	0,60	0,18	0,108	30	0,69	0,090	0,062	20	0,72	0,10	0,072
30	0,55	0,18	0,099	60	0,64	0,085	0,048	30	0,72	0,10	0,072
190	0,35	0,17	0,060	1000	0,55	0,070	0,039	60	0,71	0,10	0,071
								1000	0,30	0,04	0,012

Nachdem sich ergeben hatte, daß diese von mir hergestellten Elektroden praktisch dieselbe Wirksamkeit zeigten wie die Kohlen, die mir die S. A. Le Carbone zur Verfügung stellte, entschloß ich mich für die weiteren Versuche dieses Material zu verwenden, und zwar aus Gründen der Gleichmäßigkeit der fabrikmäßig hergestellten Produkte, da es an sich nicht schwierig ist, gute Kohlen herzustellen, wohl aber gleichmäßig gute. Die Notwendigkeit der Gleichmäßigkeit war eine Forderung für die Vergleichsmöglichkeit

der bei den verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Ergebnisse, denn eine Wiederbenutzung einer für eine Versuchsserie benutzten Elektrode mußte von vornherein vermieden werden, da, wie als Endergebnis sicher festgestellt wurde, die Kohle erheblich chemisch verändert wird.

* * *

Obschon die angegebene Versuchsanordnung, mit der auf dem Elektrolyten schwimmenden Kohleplatte, die maximale Wirksamkeit gewährleistet, mußte sie zugunsten der für quantitative Versuche mit Gasen geeigneteren Zylinderform aufgegeben werden.

Alle im folgenden angegebenen Versuche wurden mit röhrenförmigen Kohleelektroden von 20 mm äußerem Durchmesser und 6 mm Bohrung und ca. 80 mm Länge durchgeführt. Zur Charkterisierung der Kohle dienen die folgenden Angaben. Die Porosität beträgt ca. 70 %, der spezifische Widerstand 0,12 Ohm. Die Analyse ergab einen Aschegehalt von 39 %, bei Abwesenheit von katalytisch wirksamen Stoffen.

Als negative Elektrode diente ein Zylinder aus amalgamiertem Zinkblech in konzentrischer Anordnung zu der Kohle. Als Elektrolyt diente eine gesättigte Ammoniumchloridlösung, die bei länger dauernden Messungen erneut wurde. Nur in wenigen Fällen, wo die Fragestellung nach der Abhängigkeit der Wirksamkeit vorlag, wurde auch der Elektrolyt variiert, was bei den besonderen Versuchen erwähnt ist.

II. Versuche über das Verhältnis der Stromausbeute einerseits und des benetzten Elektrodenanteils andererseits.

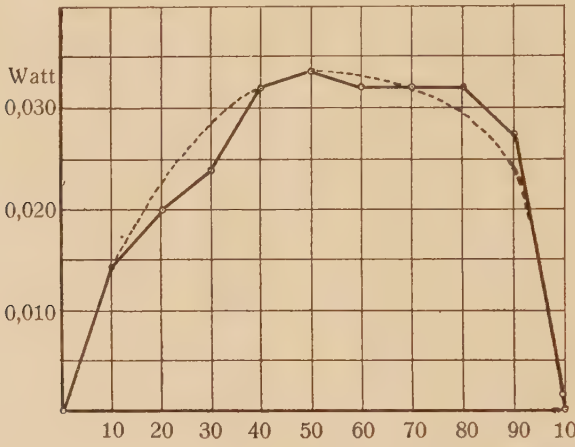
Versuchsfrage: Wie ist die Leistungsfähigkeit der Anode abhängig von dem Verhältnis des gasumspülten zum benetzten Elektrodenanteil?

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß die aktive Länge der Kohle in zehn gleiche Teile geteilt und dann die Kohle von der Eintauchtiefe 0 % beginnend sukzessive in Stufen von 10 % in den Elektrolyten eingetaucht wurde bis zur Eintauchtiefe 100 %, wobei bei jeder Stufe eine Beobachtungszeit von zirka einer Stunde eingehalten wurde, bis sich ein konstanter Endwert eingestellt hatte. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle II und Kurve 1 dargestellt.

Tabelle II.

Eintauch-fläche	Minuten	Volt	Ampere	Watt	Endwert
10 %	0	0,13	0,063	0,0082	
	30	0,18	0,080	0,0144	
	60	0,18	0,080	0,0144	0,0144
20 %	0	0,20	0,090	0,0180	
	30	0,20	0,093	0,0186	
	60	0,20	0,100	0,0200	0,0200
30 %	0	0,22	0,102	0,0224	
	30	0,215	0,105	0,0226	
	60	0,22	0,108	0,0238	0,0238
40 %	0	0,30	0,141	0,0423	
	30	0,26	0,118	0,0307	
	60	0,26	0,120	0,0312	0,0312
50 %	0	0,28	0,126	0,0353	
	20	0,28	0,120	0,0336	
	50	0,28	0,120	0,0336	0,0336
60 %	0	0,35	0,160	0,0570	
	20	0,26	0,120	0,0312	
	55	0,26	0,120	0,0312	0,0312
70 %	0	0,265	0,120	0,0318	
	10	0,260	0,120	0,0312	
	50	0,260	0,120	0,0312	0,0312
80 %	0	0,265	0,120	0,0318	
	15	0,26	0,120	0,0312	
	60	0,26	0,120	0,0312	0,0312
90 %	0	0,26	0,120	0,0312	
	20	0,25	0,119	0,0296	
	40	0,24	0,115	0,0276	
	60	0,24	0,114	0,0274	0,0274
100 %	0	0,23	0,110	0,0230	
	20	0,19	0,087	0,0165	
	60	0,08	0,039	0,0031	0,0031
	180	0,02	0,012	0,00024	
	750	0,01	0,010	0,0001	0,0001

Da bei der verschiedenen Eintauchtiefe und dem konstanten eingeschalteten Verbrauchswiderstand von ca. 2 Ohm sich der gesamte äußere Widerstand mit größerer Eintauchtiefe etwas verringert, ist die erhaltene Kurve in den Lagen um 25 % herum etwas gedrückt und in den Lagen um 75 % herum etwas überhöht, die Lage des Maximums und der beiden Minima (Anfangs- und Endpunkt) werden jedoch davon nicht beeinflußt.



——— Beobachtete Kurve. ------ Auf gleichen Widerstand korrigiert.

Kurventafel 1 (zu Tabelle II).

Versuchsergebnis: Die quantitative Depolarisierfähigkeit der Kohle erreicht ihr Maximum, wenn begaste und benetzte geometrische Oberfläche ungefähr gleich groß sind.

Für alle folgenden Versuche wurde nun die Eintauchtiefe der Kohle in den Elektrolyten zu 60 % gewählt, bei welchem Wert eine kleine Veränderung des Elektrolytniveaus (z. B. durch Verdunsten) am wenigsten Einfluß zeigt.

III. Einfluß der Temperatur.

Versuchsfrage: Welchen Einfluß hat die Temperatur auf die Wattleistung?

Für diese Versuche wurde nun das Element in ein kleines Becherglas gebracht, das in ein Paraffinbad mit elektrischer Heizung gestellt wurde. Die Luft wurde der Kohle durch ein Glasrohr

zugeführt, das in Form einer Spirale durch das Paraffinbad führte, wodurch die verbrauchte Luft auf ungefähr gleiche Temperatur mit der ganzen Anordnung kam. Für die Messung der Temperatur wurde ein Thermometer in die Kohle selbst und eines in den Elektrolytraum gebracht.

Als Kohlenelektrode diente vorerst eine normale Elektrode der S. A. Le Carbone. Die Meßreihe gibt bis ca. 70° zuverlässige Werte, wird jedoch bei dieser Temperatur automatisch abgebrochen, da das Imprägniermittel schmilzt, sich aus der Kohle herauszieht und diese dadurch vernässen läßt.

Im weitern wurde dann versucht ein geeigneteres Imprägnationsmittel zu finden, das den in Frage kommenden Temperaturen standhält. Nach vielen Versuchen erwies sich dann Stärkelösung als das geeignetste, und zwar wurde ihrer Feinkörnigkeit wegen Reisstärke verwendet. Die dünne auf der Kohle niedergeschlagene Stärkeschicht hält recht gut, um Versuche von mehreren Stunden durchführen zu können, ohne daß die Wasserundurchlässigkeit der Kohle deshalb beeinträchtigt würde.

Tabelle III.

a) Gewöhnliche Kohle, Temperatur erhöht, erst nachdem konstante Werte erreicht		b) Kohle mit Stärke imprägniert		c) Gewöhnliche Kohle, Temperatur stetig steigend, gesamte Versuchsdauer eine Stunde			
Temp.	Watt	Temp.	Watt	Temp.	Watt	Temp.	Watt
20°	0,0130	20°	0,0576	20°	0,078	65°	0,086
25°	0,0130	30°	0,0484	25°	0,067	70°	0,086
30°	0,0125	40°	0,0484	30°	0,067	75°	0,087
35°	0,0125	50°	0,0484	35°	0,067	80°	0,090
40°	0,0125	60°	0,0506	40°	0,055	85°	0,098
45°	0,0125	70°	0,0529	45°	0,055	90°	0,098
50°	0,0115	80°	0,0529	50°	0,057	95°	0,095
55°	0,0120	90°	0,0529	55°	0,060	100°	0,095
60°	0,0120	100°	0,0484	60°	0,080	105°	0,090
65°	0,0130						
70°	0,0125						
75°	0,0130						
80°	0,0100						

Es wurden dann noch Versuche mit dem Originalelektrodenmaterial wiederholt, jedoch unter stetiger Temperatursteigerung und rascher Durchführung (eine Stunde) der ganzen Messung. Der Versuch charakterisiert sich dadurch als Einzelserie durchaus vergleichbar mit der in Tabelle I erwähnten Messung bei 60% Eintauchtiefe, mit dem Unterschied, daß im einen Fall die Temperatur konstant war und im andern von 20—100° stieg.

Versuchsergebnis: Die Temperatur hat in dem Intervall 20° bis 80° auf die Höhe der Grenzwattleistung keinerlei Einfluß. Wird die Imprägnierung durch eine weitere Temperatursteigerung gestört, so sinkt die Leistung erheblich, womit die Wirksamkeit der Imprägnierung bewiesen ist. Die Initialleistung kann durch rasche Temperaturerhöhung (erheblich) steigen.

IV. Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff im Depolarisatorgas.

Versuchsfrage: In welcher Abhängigkeit ist die Wattleistung vom Sauerstoffpartialdruck des Deporalisatorgases?

Bei diesen Versuchen stand das Element in einem Exsikkator, dessen Deckel mit einem Verschluß aufgepreßt wurde, um kleine Überdrucke zu erlauben. Für diese ganzen Serien wurde der Druck im Exsikkator immer auf 760 mm Hg-Säule gehalten. Das Versuchsgas wurde in stetigem Strome durch die Apparatur durchgeführt, um so die Konstanz der Zusammensetzung aufrecht zu erhalten.

Vor Beginn der Messungen wurde der Exsikkator mit dem Versuchsgas gut ausgespült, bis eine Probe des ausströmenden Gases die gleiche Zusammensetzung wie das eingeleitete Gas zeigte und hierauf der elektrische Stromkreis geschlossen. Eine erste Serie arbeitete mit 2 Ohm äußerem Widerstand und eine zweite mit 10 Ohm.

Die Dauer jedes einzelnen Versuches betrug etwas über eine Stunde. Nach dieser Zeit, meist schon wesentlich früher, wird die Leistung des Elementes konstant.

Da sich bei hoher Stromentnahme unter diesen Druckbedingungen selbst bei 100%igem Sauerstoff noch kein auf eine Sättigung der Kohle hindeutender Kurvenverlauf zeigt, lag der Gedanke

nahe, durch Druckerhöhung die Sauerstoffkonzentration weiter zu erhöhen. Diese entsprechenden Versuche bilden einen Teil der im Kapitel „Abhängigkeit vom Druck“ beschriebenen Experimente. Die hier interessierenden Ergebnisse sind aus logischen Gründen hier vorweg genommen und in Tabelle IVe zusammengefaßt.

Die Dimensionen des für diesen Versuch dienenden Elementes waren zwecks Unterbringung in einer Kalorimeterbombe etwas kleiner, so daß die absolute Belastbarkeit an sich geringer als bei der normalen Größe sein mußte. Unter diesem Gesichtspunkt sind die Kurven zu Tabellen IVc, IVd, IVe vergleichbar.

In den Tabellen IVa und b sind die ganzen Meßresultate eingetragen, während in den Tabellen IVc bis IVe die Werte nach Erreichung des jeweiligen Gleichgewichtes, die „Endleistungen“ zusammengestellt sind.

Tabelle IVa.

Prozente Sauerstoff im Depolarisatorgas, 2 Ohm äußerer Widerstand.

Min.	Volt	Amp.	Watt	Volt	Amp.	Watt	Volt	Amp.	Watt
	0 % Sauerstoff			10 % Sauerstoff			20 % Sauerstoff		
0	0,200	0,40	0,080	0,42	0,50	0,210	0,20	0,35	0,070
15	0,035	0,06	0,002	0,05	0,09	0,005	0,095	0,064	0,006
30	0,033	0,06	0,002	0,04	0,08	0,003	0,095	0,064	0,006
45	0,033	0,06	0,002	0,04	0,08	0,003	0,095	0,064	0,006
60	0,032	0,06	0,002	0,04	0,08	0,003	0,095	0,064	0,006
	30 % Sauerstoff			40 % Sauerstoff			50 % Sauerstoff		
0	0,24	0,42	0,100	0,30	0,60	0,180	0,32	0,56	0,180
15	0,10	0,10	0,010	0,14	0,16	0,022	0,12	0,16	0,019
30	0,10	0,10	0,010	0,12	0,125	0,015	0,12	0,14	0,017
45	0,10	0,105	0,011	0,12	0,12	0,014	0,14	0,16	0,022
60	0,10	0,11	0,011	0,12	0,12	0,014	0,14	0,16	0,022
	60 % Sauerstoff			70 % Sauerstoff			80 % Sauerstoff		
0	0,24	0,31	0,075	0,32	0,52	0,165	0,32	0,60	0,192
15	0,16	0,18	0,029	0,20	0,28	0,056	0,26	0,39	0,101
30	0,17	0,19	0,032	0,20	0,27	0,054	0,24	0,33	0,079
45	0,19	0,20	0,038	0,20	0,26	0,052	0,22	0,33	0,071
60	0,19	0,205	0,039	0,20	0,26	0,052	0,22	0,30	0,066
	90 % Sauerstoff			100 % Sauerstoff					
0	0,38	0,55	0,210	0,30	0,60	0,180			
15	0,26	0,35	0,091	0,24	0,48	0,115			
30	0,26	0,33	0,086	0,23	0,44	0,101			
45	0,26	0,32	0,083	0,22	0,43	0,095			
60	0,26	0,31	0,081	0,22	0,42	0,093			

Tabelle IVb.

Prozente Sauerstoff im Depolarisatorgas, 10 Ohm äußererWiderstand.

Min.	Volt	Amp.	Watt	Volt	Amp.	Watt	Volt	Amp.	Watt
	0 % Sauerstoff			10 % Sauerstoff			20 % Sauerstoff		
0	0,72	0,051	0,037	0,78	0,059	0,046	0,82	0,063	0,052
15	0,35	0,040	0,014	0,54	0,050	0,027	0,71	0,055	0,039
30	0,21	0,036	0,008	0,44	0,048	0,021	0,64	0,050	0,032
45	0,15	0,033	0,005	0,41	0,046	0,019	0,62	0,049	0,030
60	0,10	0,030	0,003	0,40	0,044	0,018	0,62	0,049	0,030
	30 % Sauerstoff			40 % Sauerstoff			50 % Sauerstoff		
0	0,88	0,068	0,060	0,92	0,070	0,064	0,92	0,073	0,067
15	0,81	0,065	0,053	0,86	0,067	0,057	0,87	0,069	0,060
30	0,78	0,062	0,048	0,84	0,065	0,055	0,87	0,069	0,060
45	0,76	0,061	0,046	0,84	0,065	0,055	0,86	0,068	0,058
60	0,75	0,059	0,044	0,83	0,065	0,054	0,86	0,068	0,058
	60 % Sauerstoff			70 % Sauerstoff			80 % Sauerstoff		
0	0,96	0,075	0,072	0,94	0,075	0,070	0,95	0,075	0,071
15	0,90	0,072	0,065	0,90	0,073	0,066	0,90	0,072	0,065
30	0,90	0,070	0,063	0,89	0,070	0,062	0,90	0,071	0,064
45	0,89	0,070	0,062	0,89	0,070	0,062	0,89	0,070	0,062
60	0,88	0,069	0,061	0,88	0,069	0,061	0,89	0,070	0,062
	90 % Sauerstoff			100 % Sauerstoff					
0	0,91	0,072	0,066	0,89	0,071	0,063			
15	0,90	0,071	0,064	0,89	0,070	0,062			
30	0,89	0,070	0,062	0,89	0,070	0,062			
45	0,89	0,070	0,062	0,89	0,070	0,062			
60	0,885	0,070	0,062	0,89	0,070	0,062			

Tabellen IV (c—e).

c) Endleistungen bei 2 Ohm äußerem Widerstand.

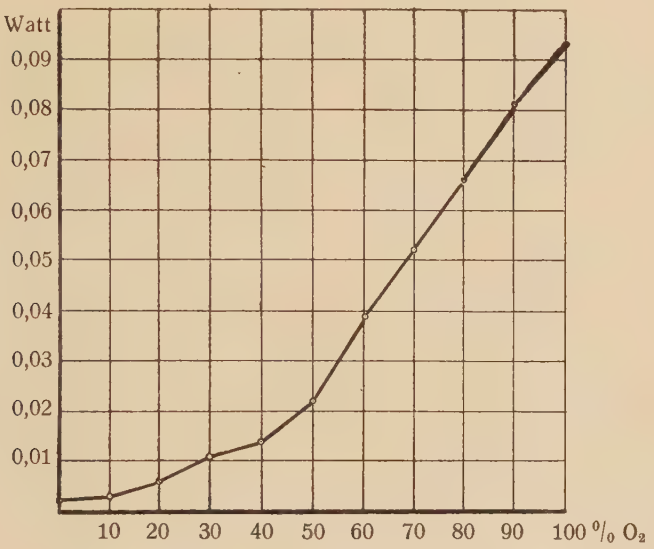
% Sauerstoff	Volt	Amp.	Watt
0	0,032	0,060	0,002
10	0,040	0,080	0,003
20	0,095	0,064	0,006
30	0,100	0,110	0,011
40	0,120	0,120	0,014
50	0,140	0,160	0,022
60	0,190	0,205	0,039
70	0,200	0,260	0,052
80	0,220	0,300	0,066
90	0,260	0,310	0,081
100	0,220	0,420	0,093

d) Endleistungen bei 10 Ohm äußerem Widerstand.

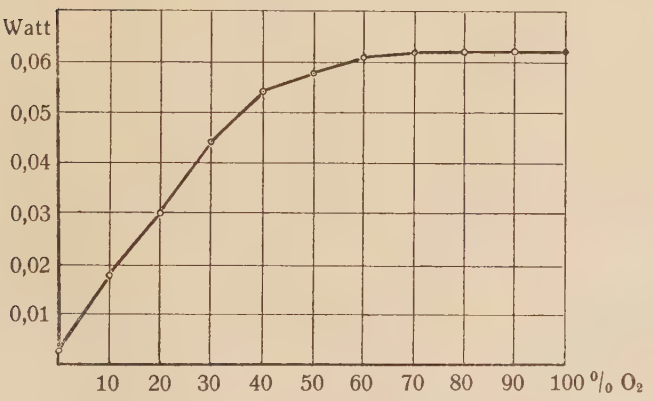
% Sauerstoff	Volt	Amp.	Watt
0	0,100	0,030	0,003
10	0,400	0,044	0,018
20	0,620	0,049	0,030
30	0,750	0,059	0,044
40	0,830	0,065	0,054
50	0,860	0,068	0,058
60	0,880	0,069	0,061
70	0,880	0,069	0,061
80	0,890	0,070	0,062
90	0,885	0,070	0,062
100	0,890	0,070	0,062

e) Erhöhter Sauerstoffdruck bei ca. 2 Ohm äußerem Widerstand.

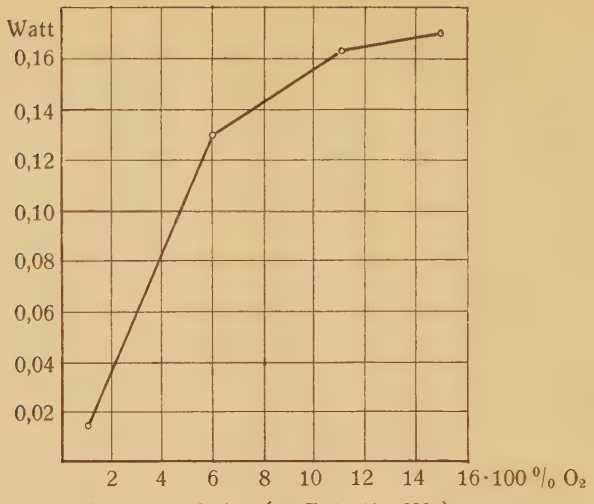
Prozente Sauerstoff		Volt	Ampere	Watt
(1 Atm.)	100	0,100	0,140	0,014
(6 Atm.)	600	0,380	0,340	0,129
(11 Atm.)	1100	0,450	0,360	0,162
(15 Atm.)	1500	0,470	0,360	0,169



Kurventafel 2 (zu Tabelle IVc).



Kurventafel 3 (zu Tabelle IVd).



Kurventafel 4 (zu Tabelle IVe).

Versuchsergebnis: Die Versuche zeigen deutlich eine direkte Abhängigkeit der Anodenleistung von der Sauerstoffkonzentration. Besonders wichtig ist hierbei die Erkenntnis, daß bei erhöhter Stromentnahme (Stromstärke) die Bedeutung der Sauerstoffzufuhr sich bis in die höchsten Konzentrationen als energiesteigernd erweist, während bei geringer Stromentnahme (Stromstärke) ein Sauerstoffgehalt über 60 % kaum mehr leistungssteigernd wirkt. In allen Fällen zeigt die Anode einen mit steigernder Stromentnahme wachsenden Sauerstoffhunger, der bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration befriedigt ist, so daß dann eine weitere Steigerung der Konzentration keinen Einfluß mehr hat.

V. Abhängigkeit der Leistung vom Druck.

Währenddem das vorige Kapitel hauptsächlich die Sauerstoffspeisung durch Veränderung des Sauerstoff-Neutralgas-Gemisches erzielte, wurden in diesem Falle die Veränderungen durch Erhöhung oder Verringerung des Gesamtdruckes erzielt, wobei das Verhältnis von Neutralgas (Stickstoff) zu Sauerstoff konstant blieb.

Die Versuche erstreckten sich über ein Druckgebiet von 31 mm Hg-Säule bis zu 15 Atm. und wurden naturgemäß in zwei getrennten Serien vorgenommen, die eine zwischen 31 mm und

760 mm Hg-Säule und die andere im Druckgebiet von 1—15 Atm. Bei den Versuchen mit vermindertem Druck wurde das Element in einen Vakuumexsikkator gebracht, wobei gleichzeitig evakuiert und Luft in schwachem Strome durchgeleitet wurde. Die Versuche mit Überdruck vollzogen sich in einer Verbrennungsbombe, in der gleichzeitig komprimiert und Luft durchgeleitet wurde.

Bei den Versuchen unter vermindertem Druck wurde, nachdem die Wattleistung konstant war, bei einem Druck von 760 mm langsam in Stufen von 100 mm evakuiert, wobei die Kohle entsprechend der Druckverminderung kurze Zeit Gas ausperlen ließ.

Umgekehrt wurde bei Messungen unter Druck bei einer Atmosphäre (760 mm) anfangend in Sprüngen von 2 Atm. komprimiert bis zu einem Druck von 15 Atm. Darüber hinaus wurde aus Sicherheitsgründen nicht gegangen, da vor allem bei höheren Sauerstoffkonzentrationen die Gefahr bestand, daß die Kohle bei stark erhöhten Drucken plötzlich abbrennen könnte.

Tabelle V.

a) Element — Luft Unterdruck.

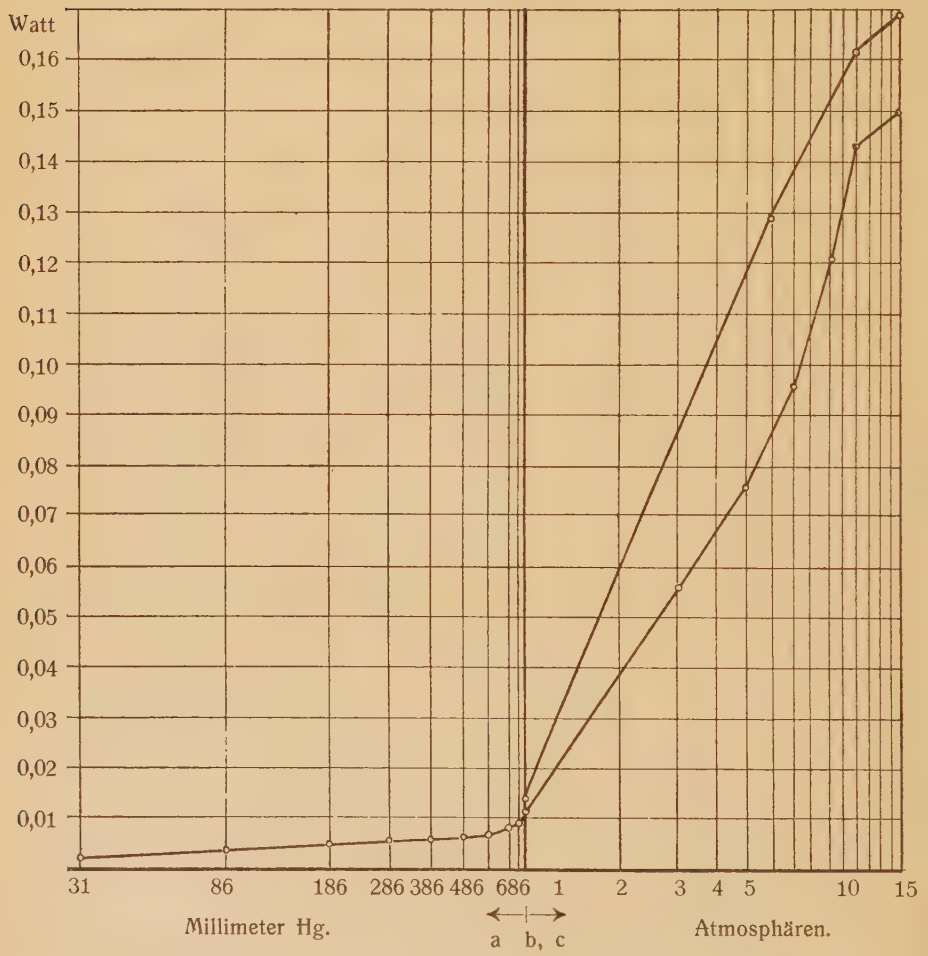
Druck	Min.	Volt	Amp.	Watt	Druck	Min.	Volt	Amp.	Watt
736	30	0,120	0,072	0,0086	286	180	0,095	0,057	0,0055
686	60	0,120	0,065	0,0078	186	210	0,090	0,053	0,9048
586	90	0,110	0,064	0,0070	86	240	0,080	0,049	0,0039
486	120	0,105	0,062	0,0065	31	270	0,060	0,035	0,0021
386	150	0,100	0,060	0,0060					

b) Element — Luft Überdruck.

Druck	Min.	Volt	Amp.	Watt	Druck	Min.	Volt	Amp.	Watt
1 Atm.	0	0,37	0,163	0,0600	9 Atm.	120	0,56	0,250	0,1400
	15	0,23	0,101	0,0232		135	0,53	0,235	0,1250
	30	0,16	0,075	0,0120		150	0,525	0,230	0,1209
3 Atm.	30	0,56	0,250	0,1400	11 Atm.	150	0,56	0,260	0,1456
	45	0,43	0,185	0,0796		165	0,56	0,255	0,1428
	60	0,36	0,150	0,0541		180	0,56	0,255	0,1428
5 Atm.	60	0,55	0,240	0,1320	15 Atm.	180	0,60	0,260	0,1560
	75	0,46	0,203	0,0949		195	0,585	0,255	0,1490
	90	0,405	0,185	0,0750					
7 Atm.	90	0,53	0,230	0,1220					
	105	0,55	0,240	0,1320					
	120	0,455	0,210	0,0960					

c) Element — Sauerstoff Überdruck.

Druck	Min.	Volt	Amp.	Watt	Druck	Min.	Volt	Amp.	Watt
1 Atm.	0	0,140	0,180	0,0252	11 Atm.	20	0,440	0,360	0,1590
	5	0,100	0,140	0,0140		25	0,460	0,350	0,1610
	10	0,100	0,140	0,0140		30	0,450	0,360	0,1620
6 Atm.	10	0,400	0,380	0,1520	15 Atm.	30	0,470	0,360	0,1692
	15	0,400	0,340	0,1360		35	0,470	0,360	0,1692
	20	0,380	0,340	0,1292		40	0,470	0,360	0,1692



Kurventafel 5 (zu Tabellen Va, Vb und Vc).

Die Kurve V stellt den Verlauf über das gesamte untersuchte Druckgebiet dar, wobei die Abszisse (Druckachse) logarithmisch geteilt ist.

Ergebnis: Bei absolutem Sauerstoffmangel ist völlige Wirkungslosigkeit der Kohlenanode zu erwarten. Eine Vermehrung der Sauerstoffmenge steigert die Leistungsfähigkeit. Sie ist innerhalb kleiner Druckdifferenzen diesen proportional, strebt aber einem Leistungsmaximum zu.

Der Versuch bei erhöhtem Druck wurde mit reinem Sauerstoff wiederholt, wobei wiederum als obere Druckgrenze aus den erwähnten Gründen 15 Atm. gewählt wurde. Das Versuchsergebnis wurde unter anderen Gesichtspunkten schon im vorigen Kapitel erwähnt und ist in Vollständigkeit in Tabelle Ve niedergelegt und als Kurvenbild V bildlich dargestellt. Es zeigt sich hier, was nach bisherigen Ergebnissen zu erwarten war, daß bei gleichen Drucken die Leistungskurve für Sauerstoff höher liegt als die Kurve für Luft.

VI. Adsorptionsverhältnis von Sauerstoff und Stickstoff an Kohle für Luft als adsorbierbares Gasgemisch.

Das Auftreten einer deutlichen Richtungsänderung in den Kurven IVb und IVc und V dahingehend, daß die Kohle trotz reichlicher Vermehrung der Sauerstoffzufuhr auch nicht angenähert gleiche Leistungszunahme zeigt, deutet in aller Schärfe darauf hin, daß die Kohle nur eine begrenzte momentane Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff zeigt.

Umgekehrt ist aus der Tatsache, daß die Kohle in Luft höheren Druckes doch nur eine unwesentliche Leistungsdifferenz zeigt gegenüber Kohle in Sauerstoff gleichen Druckes, anzunehmen, daß der Sauerstoff gegenüber dem Stickstoff der Luft viel leichter durch die Kohle aufgenommen wird.

Dieses Verhalten wird bedingt durch die große Oberfläche der Kohle und ihre große Porosität und einen für jedes Gas spezifischen Faktor. Es ist also wichtig, daß der adsorbierende Körper für die Bestandteile eines Gemisches adsorbierbarer Stoffe verschiedene Aufnahmefähigkeit zeigt, so auch im besonderen für Gase. Die Gesamtheit der adsorbierten Gase zeigt deshalb eine andere Proportion zueinander als im adsorbierbaren Gemisch. Es lag daher nahe, diese Proportion zu bestimmen. Dies geschah wie folgt:

Die für diesen Versuch verwendete Apparatur bestand im wesentlichen aus einer Bürette, die oben einen erweiterten, röhrenförmigen Ansatz trug, der einerseits von der Bürette durch einen Hahn abgesperrt und andererseits durch einen vakuumdichten Stöpsel an seinem oberen Ende verschlossen werden konnte. Unten war die Bürette durch einen Schlauch mit einem Niveaurohr verbunden.

Eine trockene Kohle, die während einigen Tagen an der Luft gelegen hatte, wurde nun in den Bürettenansatz gebracht, dann das Quecksilber vom Niveaurohr in die Bürette und den Ansatz fließen gelassen, bis es diesen ganz ausfüllte, darauf der Stöpsel aufgesetzt und durch Senken des Niveaurohres Vakuum erzeugt.

Nach 4 Stunden wurde der Hahn zwischen Bürette und Ansatzrohr geschlossen und mit dem Niveaurohr der Druck in der Bürette dem Atmosphärendruck gleich gemacht und das erhaltene Volumen abgelesen. Hierauf wurde der Sauerstoff des Gasgemisches in der Bürette durch eine Pyrogallösung absorbiert und das verbleibende Volumen nach Druckausgleich wieder abgelesen. Dabei wurden folgende Zahlen erhalten:

Sauerstoff + Stickstoff	40,0 ccm
Stickstoff	16,5 ccm
Sauerstoff	23,5 ccm.

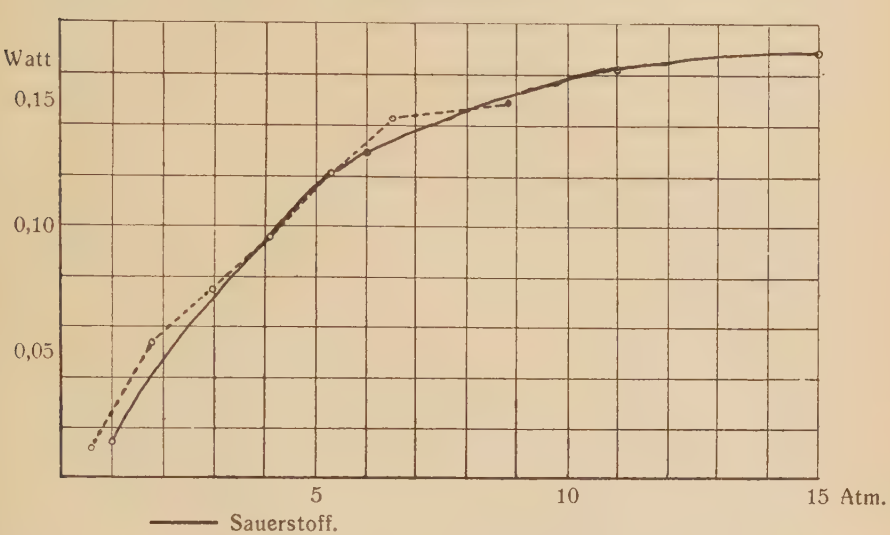
In Prozenten umgerechnet ergibt dies einen Sauerstoffgehalt von

$$\frac{100 \cdot 23{,}5}{40} = 58{,}75\,\%.$$

Das Gasverhältnis des an Kohle adsorbierten Gasgemisches ist also $^3/_5$ Sauerstoff und $^2/_5$ Stickstoff gegenüber dem Gemisch der Luft von $^1/_5$ Sauerstoff und $^4/_5$ Stickstoff.

Es fragt sich nun, ob der Sauerstoffpartialdruck proportional der Endleistung des Elementes ist. Es wurde im folgender Kurventafel 6 die Kurve zu Tabelle V für Sauerstoff noch einmal wiedergegeben vom Druck 1—15 Atm. (in linearer Proportion). Ist nun der Sauerstoffpartialdruck wirklich proportional der Endleistung, so müssen die gefundenen Wattwerte für Luft bei Umrechnung auf Sauerstoffpartialdruck (unter Zugrundelegung des gefundenen Wertes von rund $^3/_5$ Partialdruck) ein Kurvenbild geben, das sich mit der Sauerstoffkurve deckt, was in der Tat innerhalb der Fehlergrenzen der Fall ist.

Als weitere Bestätigung für die Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit der Anode von der Oberflächenbeladung mit Sauerstoff dient die Beobachtung, daß bei unvollkommener Erneuerung der Luft in und an der Kohle die mögliche Wattentnahme gegenüber derjenigen einer gut ventilierten Kohle sinkt.



Kurventafel 6.

Die in der Tabelle VIb eingetragenen Leistungszahlen wurden mit ein und derselben Kohle in einem kontinuierlichen Versuch erhalten, und zwar wurde nach 2stündiger Belastung ein Wert erhalten, der während weiteren 30 Minuten konstant blieb. Während diesen 150 Minuten war die Luft an der Kohle ruhend, dann wurde sie durch schwachen Luftzug erneuert. Sofort stieg die Leistung und nahm nach abermals 150 Minuten wiederum einen konstanten Wert an, der etwa $2^1/_2$ mal so hoch ist wie der Wert nach den ersten 150 Minuten.

Noch deutlicher zeigt sich die Abnahme der Leistung, wenn der Sauerstoff, resp. die Luft durch Kohlendioxyd ersetzt wird, wobei die Leistung praktisch gegen Null fällt. Auch die Werte dieser Tabelle wurden in kontinuierlichem Versuche erhalten.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in den folgenden Tabellen VIb und VIc zusammengestellt.

Tabelle VIb.

Min.	Volt	Amp.	Watt
	Luft ruhend		
0	0,20	0,40	0,0800
30	0,08	0,12	0,0096
60	0,08	0,13	0,0104
90	0,09	0,13	0,0117
120	0,10	0,13	0,0130
150	0,10	0,13	0,0130
	Luftzug		
152	0,11	0,14	0,0154
153	0,12	0,145	0,0174
155	0,14	0,20	0,0280
165	0,16	0,23	0,0368
210	0,16	0,22	0,0352
300	0,16	0,22	0,0352

Tabelle VIc.

Min.	Volt	Amp.	Watt
	CO_2-Atmosphäre		
0	1,20	—	—
1	0,10	0,120	0,0120
2	0,095	0,084	0,0080
5	0,080	0,069	0,0055
10	0,070	0,058	0,0041
20	0,060	0,039	0,0024
	CO_2 ersetzt durch Luft		
22	0,070	0,064	0,0045
25	0,075	0,088	0,0066
30	0,085	0,092	0,0078
35	0,090	0,095	0,0085
40	0,095	0,096	0,0091

Aus diesen Versuchen buchen wir als wichtigstes vorläufiges Ergebnis: Die Wirksamkeit einer Kohle-Sauerstoff-Gaselektrode beruht primär auf reiner Adsorption des Sauerstoffes an die Kohle. Die absolute Oberflächenbeladung mit Sauerstoff stellt für jede Elektrode eine charakteristische Größe dar und ist maßgebend für die Leistungsfähigkeit des Elementes.

VII. Dauerversuch.

Haben sich alle vorhergehenden Versuche mit jeweils neuen Elektroden über eine kurze Einzelversuchszeit, bei geringer totaler Coulomb-Entnahme, erstreckt, so daß eine merkliche Veränderung der Anode nicht zu beobachten war, so sollte dieser in folgendem skizzierte Versuch das erste Licht in diese so wesentliche Frage bringen, ob die Kohle als passiver, d. h. lediglich unveränderlicher Überträger des Sauerstoffs auf das $H^{\cdot}$ wirkt oder ob sie sich chemisch an den Vorgängen beteiligt.

Für diesen Versuch wurde wiederum ein Element vom bisher verwendeten Typus, mit röhrenförmiger Kohlenelektrode und dazu konzentrischen Zinkzylinder, verwendet, jedoch wurde der Elektrolytbehälter in diesem Falle wesentlich größer gewählt, er bestand aus einem Glasbehälter von ca. 6 cm Durchmesser und einem Fassungsvermögen von 500 ccm. Der Elektrolyt war wiederum eine gesättigte

Ammoniumchloridlösung, mit einem Bodensatz von festem Salz. Durch diese Anordnung sollte erreicht werden, daß die Verarmung an Ammoniumchlorid sowohl, als auch die Zunahme der Konzentration des gebildeten Zinkchlorids keine zu großen Werte annehmen konnten. Überdies wurde der Elektrolyt während der fast dreiwöchigen Versuchsdauer siebenmal vollständig erneuert. Die Zeit für die Erneuerung betrug jeweils ca. 5 Minuten, während welcher die Kohle etwas antrocknen konnte.

Nach zwei Wochen wurde das Element dann ganz auseinander genommen, die Zinkelektrode durch eine neue ersetzt, frischer Elektrolyt eingefüllt und die Kohlenelektrode durch leichtes Abwaschen von anhaftendem Elektrolyten befreit und dann gänzlich ausgetrocknet bei einer Temperatur von 50° (die unbedenklich angewendet werden konnte, da das Imprägniermittel erst bei 75° erweicht). Insgesamt blieb die Kohle während einem Tag außer Betrieb. Damit sollte erreicht werden, daß sie sich möglichst wieder ihrem Anfangszustand nähert, falls die Kohle im Betriebe reversibel verlaufenden Veränderungen unterliegt.

Diese so „regenerierte“ Kohle wurde dann wieder während mehreren Tagen in Betrieb genommen.

Die Meßergebnisse während der 19tägigen Versuchsdauer zeigen deutlich, wie die Wirksamkeit der Kohle nachläßt. In untenstehender Tabelle sind die Wattstunden verglichen in bezug auf eine gleiche Anzahl Betriebsstunden (144 Stunden):

Wattstunden vom Beginn des				1.	Tages	bis	Ende	6.	Tag	. . . .		6,888
„	„	„	„	7.	„	„	„	12.	„	. . . .		4,448
„	„	„	„	13.	„	„	„	19.	„	. . . .		3,000

Im letzten Intervall ist der Tag zur „Regeneration“ inbegriffen.

Gegenüber einer neuen Kohle zeigt nun eine solche stark benützte eine nach braun tendierende Färbung und eine etwas geringere Durchlässigkeit. Mikroskopisch konnte allerdings kein Unterschied in Struktur oder Form beobachtet werden.

Nach leichtem Abwaschen und gründlichem Trocknen wurde diese Kohle nun halbiert und die eine Hälfte einer Extraktion mit ungefähr doppelt normaler Natronlauge und die andere Hälfte einer Extraktion mit Benzol unterworfen.

Das Benzol zeigte bald eine schwache Gelbfärbung, die im Verlaufe der Tage sichtlich dunkler wurde und stark opaleszierend war.

Vergleichsweise wurde nun eine neue Elektrode vom gleichen Typus und von der gleichen Sendung einer gleichen Extraktion unterworfen. Dabei zeigte sich, daß das Extraktionsmittel sein Aussehen in keiner Weise veränderte.

Ergebnis: Durch diesen Dauerversuch wird erwiesen, daß die Kohle bei der Stromlieferung des Elementes nicht unbeteiligt bleibt, sie verliert an Wirksamkeit stetig uud belädt sich hierbei mit einem teerigen, in Benzol löslichen, opaleszierenden Stoff organischen Charakters.

VIII. Gasverbrauch und elektrischer Nutzeffekt.

Nachdem im vorigen Kapitel der vorläufige Nachweis einer chemischen Beteiligung der Kohle beim Stromlieferungsvorgang nachgewiesen war, war der quantitative Vergleich von Sauerstoffverbrauch und Coulomb (gleich Wasserstoffoxydation) naheliegend.

Die Apparatur bestand aus einem Element, das in einer gasdicht verschlossenen Flasche untergebracht war und dessen Kohle, vom üblichen röhrenförmigen Typus, mit Zu- und Ableitung für das Gas versehen war. Der zum Betrieb nötige Sauerstoff wurde als Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch einer 10 Liter fassenden, genau geaichten Flasche entnommen. Die nach dem Passieren der Kohle verbleibenden, respektive entstehenden Gase wurden in einem Meßgefäß aufgefangen, nachdem sie zuerst eine kleine mit 4 n-Schwefelsäure beschickte Waschflasche zur Absorption von Ammoniak und einen Liebigschen Kohlensäureapparat mit starker Kalilauge zur Absorption allfällig sich bildenden Kohlendioxyds passiert hatten. Das aufgefangene Gas bestand aus Sauerstoff, Stickstoff und konnte überdies noch Kohlenoxyd enthalten.

Nach Reduktion auf gleichen Druck sind die Volumina der dem Gasometer entnommenen und der aufgefangenen Gase direkt vergleichbar. Die Fehler in den Volumina der einzelnen Austrittsgase sind für Sauerstoff und Stickstoff praktisch null, da das ausströmende Gas nur wenig von der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft verschieden ist. Vom allfällig sich bildenden Kohlenoxyd entgeht höchstens ein Fünfzigstel seines Volumens der Messung. Ammoniak und Kohlensäure sind, wie die Messungen zeigten, in so geringer Menge im austretenden Gas vor-

handen, daß ihre Berücksichtigung die Resultate um nur 0,02% verschieben könnte.

Das dem Gasometer entnommene Betriebsgas wurde nun analysiert, d. h. durch Absorption wurde sein Sauerstoffgehalt bestimmt und als Differenz sein Stickstoffgehalt errechnet. Im aufgefangenen Endgas wurde der Sauerstoff ebenfalls durch Absorption mit Pyrogallollösung bestimmt; die Gesamtmenge des Stickstoffes entspricht der total dem Gasometer während des Versuches entnommenen Menge. Das nach der Absorption des Sauerstoffes verbleibende Endgas wurde nun noch quantitativ auf Kohlenoxyd untersucht durch Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Der nach Absorption der beiden Gase Sauerstoff und Kohlenoxyd verbleibende Rest stimmt seinem Werte nach mit dem Volumen des Stickstoffes überein, so daß also mit den drei Gasen alle im Endgas vorhandenen Komponenten bestimmt sind.

In den Stromkreis des Elementes waren ein Regulierwiderstand, ein Kupfercoulometer, sowie Volt- und Amperemeter gelegt. Aus der abgeschiedenen Kupfermenge wurden sodann die Amperestunden berechnet und mit der verbrauchten Sauerstoffmenge verglichen.

Die zur Depolarisation nötige Sauerstoffmenge (in Litern) wird nun verschieden sein, je nachdem der Vorgang im Element abläuft. Nimmt man nur reine Adsorption des Sauerstoffes an der Kohle an, so müßte, wenn einmal die Kehle gesättigt ist, was vor dem Versuch der Fall war, je eine Molekel Sauerstoff reichen, um mit zwei Molekeln Wasserstoff zwei Molekel Wasser zu bilden, 5,603 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm müßten also 96496 Coulomb oder 26,8 Amperestunden entsprechen.

Ähnlich würde der Fall auch liegen, wenn wir annehmen, daß sich wohl intermediär eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung bilde, die aber wieder restlos in Kohlenstoff und Sauerstoff zerfällt, d. h. daß der Kohlenstoff nur als Sauerstoffüberträger wirken würde. Auch in diesem Falle müßte der Sauerstoffverbrauch derselbe sein, wie bei einer reinen Adsorption.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn der Vorgang der Aktivierung des Sauerstoffes so verläuft, daß von einer Sauerstoffmolekel ein Atom an den Kohlenstoff gebunden wird, wobei die

freiwerdende Energie des Oxydationsvorganges das andere Sauerstoffatom für den elektrischen Vorgang aktiviert. In diesem Falle, wo also nur je ein Atom der Molekel des Sauerstoffes am elektrischen Vorgang teilnimmt, sind 11,206 Liter Sauerstoff den 96496 Coulomb (28 Amperestunden) entsprechend.

Die Ergebnisse von drei quantitativen Versuchen sind in der folgenden Tabelle VIII zusammengefaßt. Dabei sind Versuch I und II unter gleichen Bedingungen und Versuch III unter davon abweichenden Verhältnissen durchgeführt. In den ersten beiden Versuchen wurde ein Ausgangsgas von 67 % Sauerstoffgehalt, im dritten Versuch ein Gas von 21 % Sauerstoffgehalt verwendet. Temperatur und Barometerstand waren im Versuch I und II 20° C und 747 mm und in Versuch III 17,50° C und 718 mm.

Tabelle VIII.

		Versuch I	Versuch II	Versuch III
Dem Gasometer entnommen (in Litern)	Sauerstoff	3,91 (5,8)	2,29 (3,4)	1,092 (5,2)
	Stickstoff	1,89	1,11	4,108
Aufgefangenes Gas	Sauerstoff	1,63	0,89	0,220
	Stickstoff	1,89 (4,4)	1,11 (2,4)	4,108 (4,55)
	Kohlenoxyd	0,88	0,40	0,220
Verbrauchte Sauerstoffmenge		2,28	1,40	0,872
Verbrauchter Sauerstoff auf 760 mm 0° berechnet		2,030	1,250	0,725
Abgeschiedene Kupfermenge Coulometer		0,7862 g	0,4130 g	0,7249 g
= gelieferte elektrische Energie		0,644 Amp.h	0,348	0,611
= elektrisch verbrauchter Sauerstoff		0,139 Liter	0,0725	0,128
Sauerstoff gebunden in Kohlenoxyd . .		0,392 Liter	0,178	0,0954
In der Kohle gebundener Sauerstoff . .		1,499	0,9995	0,5326
Für chemische Nebenreaktionen total		1,891	1,1775	0,628

Um die Verhältnisse deutlicher hervortreten zu lassen, sind die zur Disposition stehenden Faktoren obiger Versuche umgerechnet worden auf eine Stromlinie von 96496 Coulomb (26,8 Amperestunden), die bei der elektrochemischen Betätigung von 5,603 Liter Sauerstoff entstehen. Aller Sauerstoff, der mehr als dieses Quantum verbraucht wird, wird für thermisch-chemische Nebenreaktionen verbraucht, so ergibt sich für

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Total Sauerstoffverbrauch	81,85 Liter	96,24	33,15
Davon elektrisch verbraucht	5,60	5,60	5,60
Für chemische Nebenreaktionen	76,25	90,64	27,56
Davon nachweisbar für CO-Bildung . .	15,83	13,71	4,18
An Kohle gebundener Sauerstoff	60,42	76,93	23,38

Versuchsergebnis: Die an und in der Kohleelektrode in einer bestimmten Zeit verschwundene Sauerstoffmenge ist in Versuch I und II ca. 15 mal und in Versuch III ca. 5mal größer als die zur Stromlieferung aufgewendete, d. h. 15- resp. 5mal größer als die Sauerstoffmenge, die nötig ist, um das von der Kathode übergeführte Wasserstoffion zu entladen und in Wasser überzuführen.

Erklärungsversuch der Funktion der Kohle.

Die im vorigen Kapitel konstatierte Tatsache des Mißverhältnisses des theoretisch-elektrisch verlangten und des effektiv verbrauchten Sauerstoffes scheint nun den Schlüssel zu der ganzen Klärung der Funktion der Kohle zu geben.

Der Vorgang der Wasserstoffionenbildung geht auf Kosten der Kathodenmetallenergie, während die Hydroxylionen zu ihrer Bildung die Energie von Vorgängen an der Anodenseite beziehen müssen, was für unsere Betrachtungen maßgebend ist.

Der Gedanke ist nun naheliegend, daß für die zur Hydroxylionenbildung nötige Energie die Kohle verantwortlich gemacht werden kann, denn eine Abkühlung der Anodenseite bzw. der ganzen Anordnung, die die Joulesche Erwärmung um Größenklassen übertreffen müßte, findet nicht statt. Im Gegenteil konnte über die Joulesche Wärme hinaus noch ein Wärmebetrag festgestellt werden, der qualitativ festgestellt wurde.

Zur genaueren messenden Überprüfung wurde der Vorgang kalorimetrisch ausgewertet. Infolge der geringen sekundlichen Wärmeproduktion und der langen Versuchsdauer war von vorneherein die direkte kalorimetrische Bestimmung als zu ungenau zu verwerfen. Statt dessen wurde die vergleichende Methode gewählt.

Von zwei völlig gleich gebauten Elementen, die unter gleichen äußeren Temperaturbedingungen standen, wurde das eine zur gemessenen Stromlieferung verwendet, das andere ohne Stromlieferung (durch eine im Elektrolyten befindliche, davon aber elektrisch isolierte Widerstandsspirale) durch eine bekannte Wärmemenge aufgeheizt. Dabei wurde die Erwärmung so geleitet, daß sie möglichst parallel verlief mit der Erwärmung des arbeitenden Elementes.

Die künstlich zugeführte Wärme ist demnach gleich der Totalwärme im arbeitenden Element. Die Joulesche Wärme davon abgezogen ergibt den gesuchten Überschuß an erzeugter Energie, die auf oxydativem Wege entsteht. Die rechnerische Auswertung ergab einen Betrag von ca. 18 Kal. pro elektrochemisches Äquivalent.

Daß die Annahme einer Oxydation von Kohle nicht nur wahrscheinlich ist, sondern tatsächlich, zeigt das Auftreten von Kohlenoxyd. Unter den Bedingungen des Versuches III treten pro Äquivalent 8,36 Liter CO auf, die einem gelieferten Energiebetrag von 10,8 Kal. entsprechen.

Überdies ist aber noch eine beträchtliche Menge Sauerstoff in der Kohle verschwunden, die nicht auf dem Wege der Adsorption festgehalten ist, da ja die Kohle schon vor Versuchsbeginn mit Gas gesättigt war. Vielmehr ist diese Sauerstoffmenge auf oxydativem Wege verbraucht worden. Wir haben also eine weitere Verbrennung der Kohle, bei der aber keine gasförmigen Oxydationsprodukte gebildet werden. Da das niederste gasförmige Oxydationsprodukt, Kohlenoxyd, aus $2C + O_2$ entsteht und da Kohlendioxyd nicht gebildet wird, entspricht die höchste noch mögliche Oxydationsstufe der Formel C_3O_2. Überdies sind noch andere Verbrennungsprodukte der allgemeinen Formel C_xO_y $(x > y)$ denkbar. Die bei der Bildung von C_3O_2 noch zu erwartende Verbrennungsenergie kann nur auf deduktivem Wege abgeschätzt werden, da die Verbrennungswärme des Produktes nicht bekannt ist. Wir gelangen zu einer oberen Grenze entsprechend dem Vorgang $C_x + O_2 \longrightarrow C_{x-1} \cdot CO_2 + 96{,}7$ Kal. oder der unteren Grenze entsprechend dem Vorgang $C_x + O_2 \longrightarrow C_{x-2} \cdot 2CO + 2x$ 29 Kal. Pro eingeführtes $O_2/2$ erhalten wir demnach 48,3 bzw. 29 Kal.

Betrachten wir die wahrscheinlichste Konstitutionsformel von Kohlensuboxyd: $O = C = C = C = O$ so sehen wir, daß Kohlen-

stoffvalenzen durch Eintritt von O_2 energieliefernd sind. Vier Kohlenstoffvalenzen sind nun aber auch bei der Bildung von CO_2 gleich $O=C=O$ energieliefernd. Die zwei Paare Kohlenstoffvalenzen sind aber nicht gleich energiereich, was aus der Betrachtung der Vorgänge:

$$C + O \longrightarrow CO + 29 \text{ Kal.}$$

und

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 96{,}7 \text{ Kal.}$$

hervorgeht.

Der Absättigung des ersten Valenzpaares entspricht 29 Kal., der des zweiten 67,7 Kal. Die Betrachtung der Konstitutionsformel für C_3O_2 zeigt die Absättigung von 2 Valenzpaaren, die entweder erste, wie bei CO oder zweite wie bei $CO \longrightarrow CO_2$ sein können oder zweimal ($^1/_2$ erste + $^1/_2$ zweite). In jedem Falle ist die Energiemenge bei den zwei letzten Fassungen größer als bei der Bildung von CO und höchstens gleich wie bei der Totalstufe $C \longrightarrow CO_2$.

Andere Wege der Abschätzung der Bildungswärme des Kohlensuboxydes geben in der Größenklasse gleiche Werte; z. B. zeigt ein Vergleich der Bildungswärmen organischer Säuren und ihrer Anhydride, daß die Differenz der Bildungswärmen der Bildungswärme von Wasser entspricht. Nun kann Kohlensuboxyd als Anhydrid der Malonsäure aufgefaßt werden, da einerseits das Kohlensuboxyd aus Malonsäure durch Wasserentzug unter geeigneten Bedingungen entsteht, andererseits Kohlensuboxyd und Wasser wieder Malonsäure gibt, wobei das Kohlensuboxyd gegenüber der Malonsäure einen Verlust von 2 Molekülen Wasser zeigt. Jedenfalls zeigt diese Abschätzung, wie auch andere Methoden, daß die Bildungswärme von Kohlensuboxyd pro eingeführtes Sauerstoffatom nur wenig von der Bildungswärme von Kohlenoxyd verschieden ist.

Angenähert erhalten wir also aus dem in der Kohle noch verschwundenen Sauerstoff einen weiteren Energiebetrag von ca. 60,5 Kal., so daß total aus der Verbrennung ein Energiebetrag von ca. 71—72 Kal. pro Äquivalent erhalten wird, von denen 18 Kal. als Wärme auftreten und der Rest von ca. 53—54 Kal. zur Aktivierung der Sauerstoffmolekeln zur Verfügung stand.

In der Kohle selbst ist zwar C_3O_2 nicht nachweisbar, infolge seiner geringen Menge und Unbeständigkeit, wohl aber teerige Polv-

merisationsprodukte desselben, die, weil verhältnismäßig stabil, sich kumulieren können. Charakteristisch für Kohlensuboxyd und auch seine Polymerisationsprodukte ist die Gruppe CO, die mit dem übrigen Kohlenstoffatom bzw. dem mehratomigen Kohlenstoffskelett durch zweifache Bindung zusammenhängt. Diese Gruppe CO charakterisiert diese Substanzen als Ketene im Sinne der von Staudinger entdeckten Ketene[7], denen nach seinen Forschungen ganz bestimmte Eigenschaften zukommen, die die chemischen Vorgänge an der Kohlenelektrode voll zu erklären vermögen.

Der Unterschied der Kohleoxydationsprodukte von den normalen Ketenen liegt darin, daß wir es hier mit wasserstofffreien Ketenen zu tun haben. Von solchen wasserstofffreien Ketenen sind drei isoliert worden, nämlich C_2O_3, C_4O_3 und C_8O_3. Von ihren Eigenschaften sind speziell die des Kohlensuboxyds (C_3O_2) relativ gut bekannt[6]. Von den hier interessierenden Eigenschaften ist erwähnenswert, a) daß das Kohlensuboxyd, wie alle Ketene, sich leicht zu polymeren (teerigen) Produkten polymerisiert, b) daß es die Tendenz hat, bei normalen Temperaturen nur unter Abgabe von Kohlenoxyd in kohlenstoffreichere Verbindungen überzugehen. Das festgestellte Endglied dieser Entwicklung ist C_8O_3. Andererseits sind Ketene geneigt, Sauerstoff labil in Peroxydbindung und verhältnismäßig stabil in innerer oxydischer Bindung anzulagern (Autoxydation).

Da die Bildung von OH' aus Wasser und Sauerstoff sinngemäß geladener Sauerstoffatome bedarf, so ist höchst wahrscheinlich eine Oxydation im Sinne der Ketenoxydbildung diejenige Reaktion, wo nur $O_2/2$ angelagert wird, also $O_2/2$ primär als aktiver Sauerstoff übrig bleiben kann, die Lieferantin des elektrisch betätigten Sauerstoffs. Die Beteiligung des peroxydischen Vorganges ist an sich sehr unwahrscheinlich, weil die Bildungsmöglichkeit eines Ketenperoxydes nur bei tiefer Temperatur gegeben ist.

Das Verhältnis des nötigen Anteils des Ketenoxyds zum Total der gebildeten Ketenverbindung braucht nicht mehr wie ein Sechstel zu betragen. Ein quantitativer Nachweis dieser Verbindung ist infolge ihrer inneren Unbeständigkeit gegen Feuchtigkeit (Kohlensuboxyd) und der starken Adsorptionsfähigkeit der Kohle, insbesondere für derartige teerige Polymerisationsprodukte (Entfärbungskohle!) nicht

möglich. Ein indirekter Beweis liegt darin, daß die Kohle nach längerem Gebrauch eine kleine Gewichtszunahme zeigt, obwohl die Substanz in Form von CO und von im Elektrolyten löslichen Kohlenstoffverbindungen verliert. Die Gewichtszunahme entspricht dem Gewicht jenes Sauerstoffs, den die Gasbilanz als in der Kohle festgehalten ergibt, vermindert um das Gewicht des in Gasform und Lösung verlorenen Kohlenstoffs. Daß die Bindung des von der Kohle festgehaltenen Sauerstoffs fester ist wie eine bloße Adsorption in physikalischem Sinne es erwarten läßt, zeigt sich daraus, daß eine gebrauchte Elektrode voll evakuiert nur einen unwesentlichen Bruchteil der vorhandenen Gasmenge hergibt. Auch läßt sich die Bildung teeriger in Benzol fluoreszierender Stoffe in merklicher Menge durch Extraktion mit Benzol nachweisen.

Wir dürfen also den Gesamtablauf der Reaktion auf Grund der Teilergebnisse von Kapitel VI, VII und den chemischen Ergebnissen und der Energiebilanz in VIII wie folgt darstellen:

Der in die Elektrode eintretende Sauerstoff wird infolge primärer Adsorption in der feinporigen Kohle auf eine solche Konzentration verdichtet, daß er auf die zusammenhängenden Kohlenstoffatome oxydierend wirkt. Kleine Kohlenstoffkomplexe werden dabei direkt zu CO verbrannt, größere Komplexe (dem Entstehungsprozeß der Holzkohle entsprechend die Hauptmenge) jedoch so, daß doppelt gebundene CO-Gruppen entstehen, also wasserstofffreie Ketene, die eventuell in stabilere Produkte desselben Charakters polymerisieren. Der autoxydable Charakter dieser Stoffe aktiviert einen weiteren Teil molekularen Sauerstoff so, daß halbe Sauerstoffmolekeln entstehen, die allein sich elektrochemisch betätigen können.

Energetisch nimmt nur ein Teil der bei der kalten Verbrennung der Kohle erzeugten Energie am elektrischen Vorgang teil, der Überschuß geht als Wärme fort und hat dazu gedient eine Substanz zu bilden (Keten), die befähigt ist, molekularen Sauerstoff durch Autoxydation (Ketenoxyd) unter Spaltung zu aktivieren.

IX. Spezielle Experimente, die Theorie betreffend.

Da die Theorie das Vorhandensein einer autoxydablen Substanz zur Ermöglichung der Stromlieferung verlangt, so war durch ein besonderes Experiment nachzuweisen, ob eine künstliche Beladung

der Kohle mit einer solchen autoxydablen Substanz die Wattleistung beeinflußt, d. h. erhöht.

Als solche Substanz wurde gelber Phosphor gewählt, der von allen Substanzen wohl als reinster Typus einer autoxydablen Substanz aufgefaßt werden kann, insofern als sich hier keine verschleiernden Nebenreaktionen (Umlagerungen wie z. B. bei organischen Körpern) zeigen.

Der Versuch wurde so durchgeführt, daß Phosphor in Äther gelöst wurde und eine der gebräuchlichen Kohleelektroden mit dieser Lösung getränkt wurde. Das Lösungsmittel wird am besten im Vakuum weggedunstet. Hierbei ist zu beachten, daß der gewöhnliche Äther stets Diäthylperoxyd enthält, das wegen der Leichtigkeit, mit der es Sauerstoff abgibt — und damit dem Versuch seine Eindeutigkeit nehmen würde —, zuerst aus dem Äther entfernt werden muß. Dies geschieht so, daß man den Äther mit metallischem Natrium behandelt und ihn erst hierauf zum Lösen des Phophors verwendet.

Als Depolarisatorgas wurde für das Element mit der so präparierten Kohle gewöhnliche atmosphärische Luft verwendet. Über die Wirkung des Phosphorzusatzes zur Kohle gibt die folgende Tabelle IXa ein Bild. Es ist daraus ersichtlich, daß die Wattleistung dieses Elementes wesentlich höher wird als die eines gewöhnlichen, selbst wenn dieses mit reinem Sauerstoff, statt mit Luft betrieben wird.

Tabelle IXa.

Min.	Volt	Amp.	Watt	Min.	Volt	Amp.	Watt
0	1,20	0,560	0,672	30	0,45	0,200	0,090
2	1,10	0,470	0,517	40	0,45	0,185	0,083
7	0,65	0,300	0,195	50	0,42	0,170	0,071
10	0,60	0,265	0,158	60	0,41	0,171	0,070
20	0,50	0,220	0,110	1380	0,36	0,160	0,058

Versuchsergebnis: Die Kohle, künstlich angereichert mit autoxydabler Substanz (Phosphor), zeigt erhebliche Zunahme der Wattleistung pro Zeit gegenüber einer normalen Kohle, obschon die Substanz selbst Sauerstoff verbraucht.

* * *

Um eventuell die Kohle ohne Luftsauerstoff in aktiven Zustand zu versetzen, d. h. die Bildung von autoxydabeln Verbindungen zu erreichen, wurden Elektroden mit verschiedenen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure und Chromsäure, behandelt und dann das restliche Oxydationsmittel nach Möglichkeit ausgewaschen.

Die Versuchsergebnisse, die eine kleine Leistungsfähigkeitserhöhung ergaben, sind insofern nicht eindeutig als bei dem hohen Gehalt der Kohle an Erdalkali ein Teil des Oxydationsmittels in Salzform in der Kohle verbleiben konnte.

Der Versuch wurde deshalb noch in der Weise abgeändert, daß analoge Kohlenoxydationsprodukte außerhalb der Elektrode erzeugt wurden und in Toluol aufgefangen in die Kohle eingeführt wurden. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um höhere Oxydationsstufen vom Typus Graphitsäure, Melithsäure.

Versuchsergebnis: Die Leistung wurde durch diese Zusätze nicht erhöht, sondern erniedrigt, was sich etwa als ein Verstopfen eines Teiles der aktiven Poren auffassen läßt, denn durch längeres Verweilen der Elektode im Elektrolyten erholte sie sich wesentlich, was durch ein Herauswaschen dieser sauren Stoffe durch den leicht ammoniakhaltigen Elektrolyten genügend erklärt wird.

* * *

Endlich wurde nun noch die Kohle mit dem eigentlichen Kohlensuboxyd (C_3O_2) und seinen polymeren Produkten beladen und in Vergleich gestellt mit einer unpräparierten Elektrode.

Das Kohlensuboxyd wurde nach den Angaben von Staudinger so hergestellt, daß Dibrommalonsäuredichlorid in einer Lösung von absolutem Äther auf Zinkspäne einwirkte, wobei sich in guter Ausbeute Kohlensuboxyd bildet, das mit den Ätherdämpfen wegdestilliert. In einem Kühler wird nun vorerst die Hauptmenge des Äthers kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen; das Kohlensuboxyd selbst und der Rest des Äthers wurden in einer Vorlage bei -12^0 verdichtet (Siedepunkt des $C_3O_2 + 6^0$). In dieser Vorlage befand sich direkt die zu imprägnierende Kohle, die vorher sehr sorgfältig getrocknet wurde. Nach beendigter Reaktion blieb die Kohle während ungefähr 10 Stunden bei einer Temperatur von -12^0 bis 0^0 in dieser

Vorlage und kam dann im Verlaufe von weiteren 8 Stunden auf Zimmertemperatur. Bei diesen niedrigen Temperaturen geht das wenig stabile Kohlensuboxyd langsam in Polymere über von der Formel $(C_3O_2)_x$.

Weiterhin wurde nun noch das nach dem oben skizzierten Verfahren entstehende Kohlensuboxyd rasch auf höhere Temperaturen (30°) gebracht, wodurch es unter Selbsterwärmung und Kohlenoxydverlust in harzige Massen übergeht, die ein Gemisch von Kondensationsprodukten darstellen von der Formel $(C_3O_2$ bis $C_8O_3)_x$. Diese harzige Masse wurde in Benzol aufgenommen und die Elektrode mit dieser Lösung getränkt und zum Schluß das Lösungsmittel weggedunstet.

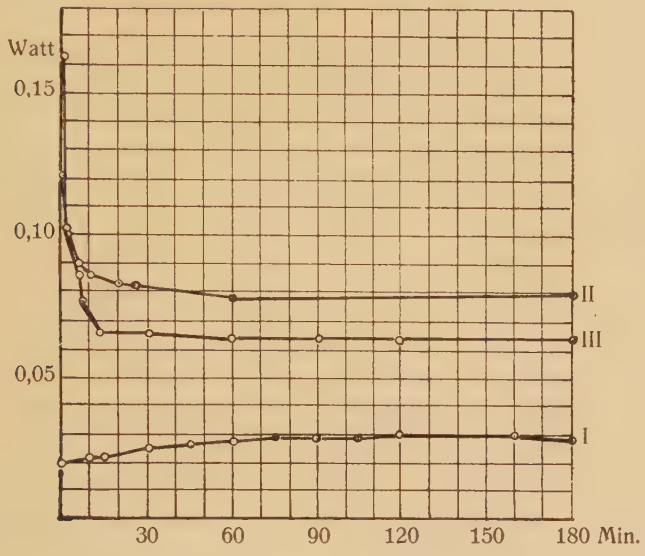
Mit diesen zwei so präparierten Kohlen wurden nun die Versuche im Element durchgeführt, deren Ergebnisse, zusammen mit einer Vergleichskohle, in der folgenden Tabelle IXb niedergelegt sind.

Tabelle IXb.

Kohle I (mit $(C_3O_2)_x$ getränkt)				Kohle II (mit $(C_3O_2)_x - y$ CO getränkt)				Kohle III (Vergleichskohle)			
Min.	Volt	Amp.	Watt	Min.	Volt	Amp.	Watt	Min.	Volt	Amp.	Watt
0	0,43	0,045	0,0194	0	1,10	0,110	0,1210	0	1,25	0,130	0,1630
10	0,46	0,048	0,0211	2	1,00	0,100	0,1000	2	1,01	0,108	0,1090
15	0,46	0,048	0,0211	6	0,92	0,098	0,0902	5	0,91	0,093	0,0865
30	0,48	0,050	0,0240	9	0,90	0,095	0,0855	8	0,86	0,089	0,0765
45	0,50	0,051	0,0255	11	0,90	0,096	0,0864	12	0,81	0,082	0,0664
60	0,51	0,053	0,0270	20	0,90	0,092	0,0828	30	0,80	0,081	0,0648
75	0,52	0,055	0,0286	25	0,89	0,092	0,0819	60	0,79	0,080	0,0632
90	0,52	0,055	0,0286	60	0,86	0,090	0,0774	90	0,79	0,080	0,0632
105	0,52	0,055	0,0286	180	0,88	0,090	0,0792	120	0,79	0,080	0,0632
120	0,54	0,056	0,0302					180	0,79	0,080	0,0632
160	0,53	0,056	0,0297								
180	0,51	0,054	0,0275								

Versuchsergebnis: Die mit Kohlensuboxyd in der Kälte präparierte und gealterte Kohle, die das reine Polymerisationsprodukt des C_3O_2 nämlich $(C_3O_2)_x$ enthält, zeigt über die ganze Versuchsdauer gegenüber einer normalen Elektrode gedrückte Werte. Die mit dem harzigen Kondensationsprodukt, $(C_3O_2)_x - y$ CO, imprägnierte Kohle zeigt deutliche Erhöhung ihrer Aktivität.

Wir sehen hieraus, daß das Kohlensuboxyd in seiner beständigen polymeren Form nicht geeignet ist als Sauerstoffaktivator zu dienen, was auf Grund seiner chemischen Struktur, die keine Autoxydation erlaubt, vorauszusehen war; wohl aber zeigen die unter Kohlenoxydverlust entstandenen Kondensationsprodukte belebende Wirkung.



Kurventafel 7 (zu Tabelle IX b).

Der elektrochemisch wirksame Kohlebestandteil, entstanden durch Partialverbrennung der Kohle unter Kohlenoxydabgabe, ist mit diesem Kondensationsprodukt charakterisiert.

* * *

Ein Gegenversuch soll nachweisen, ob die Beladung der Kohle mit Sauerstoff in Form von Peroxyd (Wasserstoffperoxyd) eine Beeinflussung der Leistung, eventuell eine Erhöhung, gibt.

Eine Kohleelektrode wurde mit einer ca. 8 %igen Wasserstoffsuperoxydlösung getränkt und nach mehrstündiger Einwirkung dann an der Luft wieder getrocknet. Die Tabelle IXc gibt das Ergebnis der Betätigung dieser Elektrode im Element.

Tabelle IXc.

Minuten	Volt	Ampere	Watt	Minuten	Volt	Ampere	Watt
0	0,65	—	—	60	0,23	0,02	0,0046
1	0,20	0,03	0,0060	120	0,23	0,02	0,0046
2	0,20	0,02	0,0040	150	0,23	0,02	0,0046
20	0,23	0,02	0,0046				

* * *

Versuchsergebnis: Obschon die Sauerstoffbildung bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter erheblicher Energieabgabe erfolgt, mithin äußerst günstig für eine zu erwartende Leistungserhöhung liegt, ergab das Experiment eine katastrophale Verschlechterung der Wirkung.

* * *

Der negative Erfolg vorigen Versuches war die Veranlassung dazu, mit einer aktivierten Form von Sauerstoff, nämlich Ozon, anstatt molekularem Sauerstoff die Energielieferung zu erzielen.

Die Apparatur für diese Versuche hatte insbesondere auf die Eigenschaften des Ozons Rücksicht zu nehmen, es war also einerseits nötig, das Element in einem allseitig geschlossenen Gefäß unterzubringen, um ein Austreten des reichlich gebildeten Ozons zu vermeiden, andererseits konnte zur Dichtung von Gefäß und Rohrleitungen kein organisches Material verwendet werden, da dieses rasch von Ozon zerstört wird. Die einzelnen Teile der Apparatur wurden daher durch Quecksilberverschlüsse zusammengefügt.

Das Element selbst bestand auch hier wieder aus der bekannten Anordnung. Das ozonisierte Gas wurde der Kohle oben durch ein Glasrohr zugeführt, indem dieses dicht in die zentrale Bohrung der Kohle eingesetzt war. Unten war diese Bohrung der Kohle durch den Elektrolyten abgesperrt. Das Gas dringt also von diesem zentralen Kanal der Kohle durch ihre Poren an die Außenseite und nur bei starkem Überdruck entweicht ein Teil des Gases unten durch den Elektrolyten.

Das ganze Element stand unter einer Glasglocke, die ihrerseits im Elektrolytgefäß stand und unten durch Quecksilber gegen die Außenluft abgeschlossen war.

Der zur Herstellung des Ozons verwendete Apparat war nach dem System von Siemens gebaut, er bestand aus konzentrischen Glasröhren von ca. 2 mm Abstand, deren äußere einen Durchmesser von 25 mm bei einer Länge von 250 mm besaß. Unter Berücksichtigung der Glasdicke betrug der Abstand der Elektroden ca. 4 mm. Zwei solcher Röhren wurden nun hintereinander geschaltet. Die angelegte Spannung betrug 10000 Volt bei 50 Perioden und die Leistung etwa 15 Watt. Bei einer Gasmenge von 20 Liter Sauerstoff pro Stunde beträgt die zu erwartende Menge Ozon ein Gramm oder etwas darüber. Vorübergehend wurde auch ein wesentlich größerer Ozonisator verwendet, bei dem die angelegte Spannung zirka 30000 Volt betrug (Deprezunterbrecher) und die Leistung zirka 100 Watt.

Die verwendete Luft wurde durch eine kleine Gebläsepumpe auf 2 cm Hg-Säule komprimiert, der Sauerstoff für die zweite Versuchsgruppe einer Stahlflasche entnommen. In beiden Fällen wurde das Gas durch einen Blasenzähler durchgeschickt, der konzentrierte Schwefelsäure enthielt, und passierte vor dem Ozonisator noch ein weites Glasrohr, das lose mit Glaswolle gefüllt war, um allfällige Nebeltröpfchen zurückzuhalten.

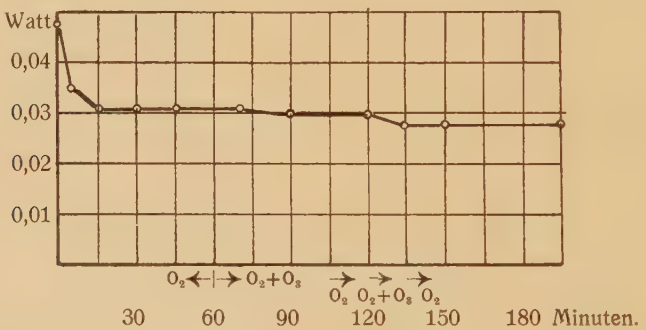
Als Versuchsgas diente das eine Mal Luft, nachdem in Vorversuchen festgestellt war, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen keine Nitrosegase gebildet werden, die den Verlauf des Versuches stören könnten, das andere Mal Sauerstoff. In je einem Versuch wurde als Elektrolyt eine gesättigte Ammoniumchloridlösung und in je einem weiteren Versuch 2 n-Schwefelsäure verwendet.

Bei allen Versuchen wurde so vorgegangen, daß zuerst das nicht ozonisierte Gas solange zum Element zugeleitet wurde bis sich ein stationärer Zustand ausgebildet hatte. Erst dann wurde der Ozonisator in Betrieb gesetzt und das Element längere Zeit bei Speisung mit Ozon beobachtet. Zum Schluß wurde dann wieder das Anfangsgas zugeleitet.

Das Resultat dieser verschiedenen Versuche war in allen Fällen dasselbe, es ist durch die Tabelle IX d und die dazugehörige Kurve des ersten Versuches mit Luft und Ammoniumchlorid charakterisiert.

Tabelle IX d.

Gaszusetzung	Minuten	Volt	Ampere	Watt
Luft	0	0,63	—	—
	0	0,48	0,10	0,0480
	5	0,40	0,087	0,0348
	15	0,39	0,080	0,0312
	30	0,39	0,080	0,0312
	60	0,39	0,080	0,0312
Luft + Ozon	70	0,39	0,080	0,0312
	90	0,37	0,080	0,0296
	120	0,37	0,080	0,0296
Luft	135	0,35	0,080	0,0280
Luft + Ozon	150	0,35	0,080	0,0280
Luft	195	0,35	0,080	0,0280



Kurventafel 8 (zu Tabelle IX d).

Ergebnis: Der Versuch ergibt, daß auch nicht die Andeutung von einer Leistungssteigerung sich zeigte, was wir wie folgt zu erklären haben.

Die Anlagerung von Ozon an Olefindoppelbindungen ist bekannt, es entstehen die Ozonide, die mit Wasser unter Bildung von, unter anderem, Ketonen und Wasserstoffsuperoxyd zerfallen. In unserem Falle der angenommenen wasserstofffreien Kohlenstoffkette wäre die Möglichkeit einer Bildung des an den maßgeblichen Gruppen wasserstofffreien Ketens durchaus gegeben. Bei dieser angenommenen Ketenbildung tritt aber wiederum kein atomarer Sauerstoff, sondern Wasserstoffsuperoxyd auf, das wir im vorigen Versuch als völlig unwirksam gefunden haben.

Es ließe sich also nur eine Leistungssteigerung auf Grund einer vermehrten Ketenbildung erwarten. Diese vermehrte Ketenbildung ist aber deshalb nicht wahrscheinlich, weil die Kohle nur eine begrenzte Menge Keten zu bilden vermag, die sich infolge eines Gleichgewichtszustandes auch bei reichlicher Sauerstoffzufuhr nicht steigern läßt, wie dies die Versuche mit wechselndem Sauerstoffpartialdruck in Kapitel VI schon gezeigt haben.

* * *

Nach dem positiven Ergebnis der Versuche mit gelbem Phosphor und Kohlensuboxydkondensationsprodukten war es gegeben, zu prüfen, ob das Aufbringen von durch ihre katalytische Wirkung bekannten Metallen, wie Platin, auf die Kohle irgendwelche Wirkung ergibt.

Zu diesem Zwecke wurde auf einer vorher vom Imprägnationsmittel befreiten Kohle Platin in Form von Kundtscher Lösung aufgetragen. Aus dieser wurde das Platin durch Erhitzen auf 400—500° abgeschieden (wobei etwelche Vorsicht nötig ist, da sonst leicht die Kohle abbrennt!). Auf diese Weise erhält man eine Elektrode, die Platin in mäßiger Menge und guter Verteilung enthält. Nachträglich wurde die Elektrode natürlich wieder durch Imprägnation wasserundurchlässig gemacht.

Gleichzeitig wurde die Wirkung in saurer und alkalischer Lösung untersucht. Dabei zeigte sich für die unpräparierten Kohleelektroden, daß ihre Wirkung in saurer Lösung wesentlich geringer ist als in alkalischer.

Untersuchen wir nun die mit Katalysatormetall versehenen Kohlen in saurer Lösung, so sehen wir, daß die Leistung erhöht wird auf einen Wert, der der Metallwirksamkeit unter diesen Bedingungen entspricht.

Interessanter ist die Untersuchung in alkalischer Lösung, die an sich eine gute Wirksamkeit der Kohle ergibt. Hier bewirkt die Metallisierung, daß keine Verbesserung, sondern eine kleine Verschlechterung eintritt, die so zu erklären ist, daß der von der Kohle in normaler Menge aktivierte Sauerstoff nur durch Vermittlung des Platins zur Hydroxylionenbildung gelangt und so funktioniert wie eine Platinelektrode.

Tabelle IXe.

Elektrolyt: 2 n H_2SO_4.

Gewöhnliche Kohle				Platinierte Kohle			
Minuten	Volt	Ampere	Watt	Minuten	Volt	Ampere	Watt
0	1,10	0,40	0,440	0	0,95	0,350	0,332
2	1,00	0,38	0,380	1	0,80	0,240	0,272
5	0,90	0,32	0,288	15	0,67	0,198	0,133
7	0,74	0,28	0,208	25	0,67	0,198	0,133
10	0,76	0,23	0,171	30	0,66	0,195	0,128
15	0,71	0,22	0,156	50	0,65	0,194	0,126
20	0,63	0,19	0,120	70	0,65	0,192	0,125
80	0,42	0,13	0,056	90	0,64	0,192	0,123
95	0,43	0,13	0,049	105	0,635	0,191	0,121
				120	0,635	0,190	0,1205

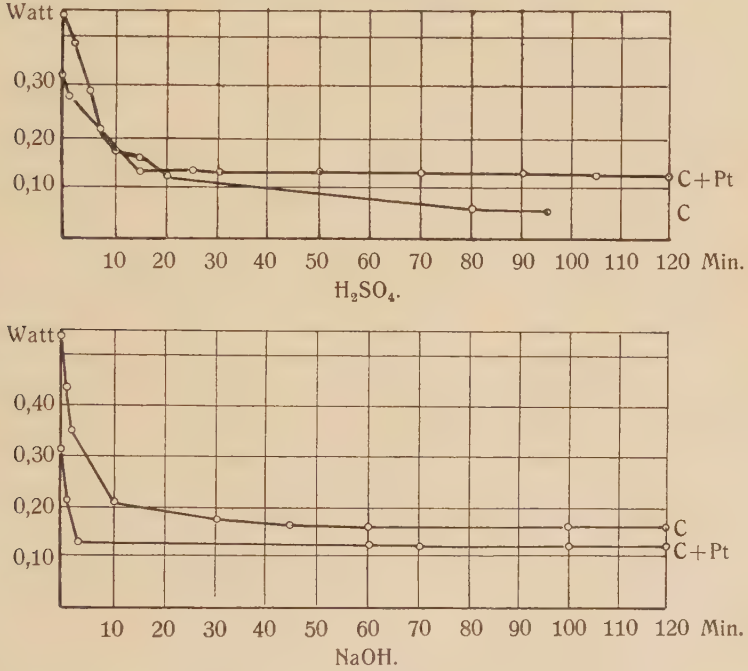
Elektrolyt: 2 n NaOH.

Gewöhnliche Kohle				Platinierte Kohle			
Minuten	Volt	Ampere	Watt	Minuten	Volt	Ampere	Watt
0	1,20	0,450	0,540	0	0,90	0,350	0,315
1	1,10	0,400	0,440	1	0,82	0,254	0,208
2	0,96	0,360	0,347	3	0,66	0,195	0,128
10	0,84	0,250	0,210	60	0,63	0,186	0,117
30	0,77	0,227	0,175	70	0,63	0,188	0,119
45	0,74	0,220	0,165	100	0,62	0,188	0,117
60	0,73	0,218	0,159	130	0,625	0,189	0,118
100	0,73	0,218	0,159				
120	0,73	0,219	0,160				

Die folgenden Versuche sollten zeigen, ob ein Zusammenhang existiert zwischen der chemischen Oxydierbarkeit verschiedener Kohlesorten, geformt zu Elektroden, und ihrer Eignung zur Depolarisation im Sinne unserer Theorie, denn die aktiven Substanzen werden ja auf oxydativem Wege primär erzeugt.

Die untersuchten Kohlen wurden in analoger Weise aus verschiedenem Kohlerohmaterial hergestellt. Die Kohle wurde fein pulverisiert, mit möglichst geringer Menge gepulvertem Asphalt vermengt und mit Benzol ganz wenig angefeucht, so daß die Masse noch pulverig blieb. Diese Mischung wurde dann in Preßformen mit Drucken von 50—150 Atm. zu Zylindern von 2 cm äußerem Durchmesser, 0,6 cm Bohrung und 10 cm Länge geformt. Diese Formlinge wurden dann im Muffelofen noch gebrannt.

Auf diese Weise wurden Elektroden aus Lindenholzkohle, Zuckerkohle und Dixongraphit hergestellt. Überdies wurden noch fertige Elektroden aus weiteren verschiedenen Materialien zu Vergleichen herbei gezogen, nämlich eine Elektrode aus Achesons-Elektrographit, ein Kunstkohlerohr (eine poröse Bogenlampenkohle) und eine Elektrode der S. A. le Carbone, wie sie zu den bisherigen Versuchen verwendet worden war. Alle diese verschiedenen Kohleelektroden wurden vor dem Gebrauch noch imprägniert mit einer Benzollösung von Zinkseife.



Kurventafel 9 (zu Tabelle IX e).

Die so fertiggestellten Elektroden wurden nun in Elemente eingesetzt und ihre elektrische Leistungsfähigkeit gemessen und auf gleiche Elektrodendaten berechnet.

Parallel dazu wurden gleiche Gewichte der verschiedenen Elektroden während gleichen Zeiten auf ihre rein chemische Oxydierbarkeit untersucht, indem die Kohlenproben der Einwirkung einer normalen Chromsäurelösung während mehreren

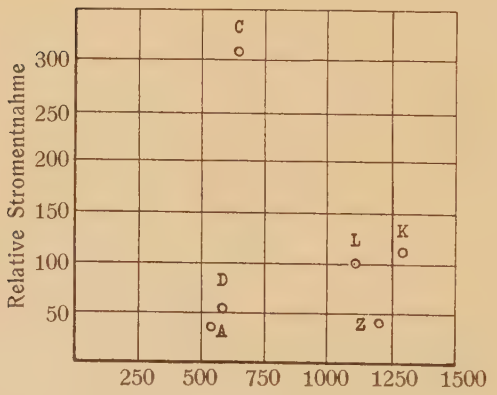
Tagen ausgesetzt wurden. Durch Titration konnte dann der jeweilige Sauerstoffverbrauch festgestellt werden.

Die hier interessierenden, unter Berücksichtigung der absoluten spezifischen Gewichte und der Porositäten der Kohlen errechneten Daten sind in der folgenden Zusammenstellung als Vergleichszahlen enthalten.

Tabelle IX f.

Zusammenhang zwischen spezifischen Stromlieferungsvermögen der Kohlesubstanz und spezifische Empfindlichkeit gegen chemische Oxydation.

Relative Werte der Empfindlichkeit der Elektroden auf chemische Oxydation gemessen am CrO_3-Verbrauch	Elektrode	Stromentnahme auf gleiches Gewicht Kohlesubstanz
635	Le Carbone (C)	312
1110	Lindenholzkohle (L)	100
1300	Kunstkohle (K)	116
580	Dixongraphit (D)	54
540	Achesongraphit (A)	35
1200	Zuckerkohle (Z)	41



C = Carbone
K = Kunstkohle
L = Lindenholzkohle
D = Dixongraphit
Z = Zuckerkohle
A = Achesongraphit.

Kurventafel 10 (zu Tabelle IX f).

Daraus sehen wir, daß die verschiedenen Kohlesorten pro Gewichtseinheit außerordentlich verschiedene Aktivität zeigen. Die größte stellt die fabrikmäßig eigens zu diesem Zwecke mit großer Sorgfalt hergestellte Kohle der S. A. Le Carbone, dann folgt Lindenholzkohle und Kunstkohle mit etwa einem Drittel dieses Wertes und endlich mit einem Sechstel des Wertes Graphite und Zuckerkohle.

Die Werte in bezug gebracht auf die spezifische Empfindlichkeit gegen nasse Oxydation lassen erkennen, daß mit steigender Empfindlichkeit ein Sinken der Leistungsfähigkeit verbunden ist, daß aber auch bei gleicher Empfindlichkeit noch große Unterschiede bestehen bleiben.

Die Aktivität ist also offenbar von der chemischen Struktur der Kohle abhängig, so geben die Graphite als Benzolabkömmlinge geringe Werte, sie sind nicht milde oxydierbar, sondern entweder resistent oder dann gleich auf eine höhere, nicht autoxydable Stufe verbrennbar (Graphitsäure, Melithsäure). Die aus aliphatischen Verbindungen (Zellulose) stammende Kohle (Le Carbone und Lindenholzkohle), bei der offenbar bei der niederen Verkohlungstemperatur die ursprüngliche lange Kohlenstoffkette erhalten bleibt, eignet sich am besten, weil hierbei die Bildung autoxydabler Körper (Ketene) strukturell überhaupt möglich ist. Die aus Zucker stammende Kohle hat aber, obschon auch aliphatischer Natur, eine so kurze Kette, daß bei Sauerstoffanlagerung die Kette zerbricht und nicht mehr befähigt ist ein solches Keten zu liefern, das Ketenoxyd zu bilden vermag, sondern die unwirksame kohlensuboxydische Ketenform begünstigt.

* * *

Als letzte erwähnungswerte Tatsache ist die von Max Schenk[8] gemachte Beobachtung anzuführen, daß auch in Leclanchéelementen, deren Anodenseite aus Braunstein und Kohlenstoff besteht, die Art der Kohle von erheblichem Einfluß auf die Leistung des Elementes ist.

Schenk erhielt bei Elektroden aus Graphit + amorpher Kohle + Braunstein erheblich höhere Wirkungsgrade wie bei Elektroden aus Graphit allein + Braunstein.

Zusammenfassung.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit besteht in der Erforschung der Funktion der Kohle als anodischer Sauerstoffüberträger in galvanischen Elementen mit Luftsauerstoffdepolarisation.

Die Versuche wurden mit der Kombination Zn / NH_4Cl ges. / Kohle Luft durchgeführt. Damit wurde zuerst der Einfluß der einzelnen Versuchsbedingungen festgelegt, indem 1. das Verhältnis benetzter und begaster Elektrodenoberfläche, 2. die Temperatur, 3. das Verhältnis von Sauerstoff und Stickstoff im Depolarisatorgas und 4. der Druck variiert wurden. Weiterhin wurde die spezifische Adsorptionsfähigkeit der verwendeten Kohle für Sauerstoff bestimmt und das Verhalten der Elektrode bei Dauerbeanspruchung über mehrere Wochen verfolgt und endlich die quantitativen Zusammenhänge zwischen Sauerstoffverbrauch und elektrischem Nutzeffekt untersucht (Kapitel I—VIII).

Die aus diesen Versuchen gewonnenen Anschauungen über die sich in der Kohle abspielenden Vorgänge wurden dann an Hand einiger weiterer spezieller Versuche noch belegt (Kapitel IX). Von den Ergebnissen sind die folgenden Punkte als die wesentlichsten herausgegriffen:

Abhängigkeit von der Temperatur: Die Temperatur hat in dem ganzen Intervall von 20—80° keinen Einfluß auf die maximale Leistungsfähigkeit der Kombination.

Abhängigkeit der Leistung vom Sauerstoffdruck: Je höher der Sauerstoffdruck ist, desto größer wird die Leistung, sie strebt jedoch einem gewissen Maximalwert zu, der je nach der Belastung verschieden ist. Ist der Sauerstoff mit einem indifferenten Gas (Stickstoff) in irgendwelchem Verhältnis gemischt, so hängt die Leistung bloß vom Partialdruck des Sauerstoffes in der Elektrode ab. Dabei spielt die spezifische Adsorptionsfähigkeit der betreffenden Kohle eine wesentliche Rolle, z. B. für die in

vorigen Experimenten verwendete Kohleelektrode und Luft als Depolarisatorgas beträgt das Mischungsverhältnis der adsorbierten Gase 3 O_2 zu 2 N_2.

Welche Rolle spielt die Kohle? Es wird gefunden, daß die Kohle durch die Beanspruchung stetig an Wirksamkeit verliert. Es bilden sich dabei teerige, in Benzol lösliche, opaleszierende Stoffe organischen Charakters neben einer wesentlichen, meßbaren Menge von Kohlenoxyd. Außerdem ist der Sauerstoffverbrauch 5—15 mal größer als für den elektrischen Vorgang nötig ist.

Es wird angenommen, daß sich bei der Oxydation der Kohle primär dem Kohlensuboxyd analoge, als wasserstofffreie Ketone charakterisierte Substanzen bilden, welche sekundär unter Abspaltung von Kohlenoxyd in aktive Polymerisationsprodukte sich kondensieren und durch Autoxydation aktivierten Sauerstoff bilden, der dann Hydroxylionen zu liefern vermag. Eine direkte Imprägnierung von Kohlen mit solchen Produkten hat die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme erwiesen, indem sie eine Leistungssteigerung der Kohle bewirkt.

Der Raumbedarf der einen bestimmten elektrischen Effekt erzeugenden Kohle ist erheblich abhängig von der chemischen Struktur der Kohlesubstanz, ihrer inneren Oberflächenstruktur, und kann durch geeignete Herstellungsmethoden so stark reduziert werden, daß solche Kohleelektroden mit Erfolg zur Konstruktion praktisch verwendbarer galvanischer Elemente dienen können. Sie sind, was Dauerbelastung anbetrifft, dem Leclanchétypus überlegen, ihre Leistung bleibt aber infolge der Trägheit der Luftdepolarisation hinter der der Leclanchéelemente zurück.

Literaturverzeichnis.

1. J. Smale, Zt. f. physikal. Chemie **14**, 577 (1894), fand das Potential einer Kohleelektrode, die mit Sauerstoff beladen war; in normaler Schwefelsäure. $e_h = +0{,}674$ Volt.

E. Bose, Zt. f. physikal. Chemie **34**, 730 (1900), fand, daß das von Smale angegebene Potential einen zu kleinen Wert darstellt, und gibt Werte von 1,073 Volt in Schwefelsäure und 1,087 Volt in Natronlauge, die er durch Ausdehnung der Versuche über eine sehr lange Versuchszeit erhält, bemerkt aber dazu noch, daß auch diese Zahlen von den möglichen maximalen Werten für Sauerstoff an Kohle noch abweichen.

2. F. Förster, Zt. f. Elektrochemie **29**, 74 (1923).

3. Von den Versuchen, Gaselemente mit Kohlenoxyd eventuell auch Kohlenwasserstoffen zu betreiben, seien hier die folgenden erwähnt:
Borchers, Zt. f. Elektrochemie **4**, 42 (1897),
Mond und Langer, Zt. f. Elektrochemie **4**, 131 (1897),
E. Baur und Gläßner, Zt. f. Elektrochemie **9**, 538 (1903),
K. A. Hoffmann und Wurthmann, Berichte **52**, 1185 (1919).

4. Nasarischwily, Galvanische Elemente mit Luftsauerstoffdepolarisation, Zt. f. Elektrochemie **29**, 310 (1923).

In der Einleitung teilt der Verfasser diese Elemente ein in solche mit direkter und solche mit indirekter Luftdepolarisation. Bei den ersten ist die Kathode durch ihre spezielle Struktur befähigt, den Sauerstoff aus der Luft direkt aufzunehmen und weiterhin elektrisch zu betätigen. Bei den anderen Elementen wird eine geeignete chemische Verbindung verwendet, die an der Kathode befähigt ist Sauerstoff abzugeben und an der Luft wieder neuen aufzunehmen. Zu dieser zweiten Kategorie wird auch das nasse Leclanchéelement gezählt. Die Arbeit gibt die Resultate vergleichender Messungen in bezug auf die entnehmbare Stromdichte von Elementen dieser beiden Typen, wobei natürlich für die zweite Kategorie höhere Werte erhalten werden.

5. St. V. Narai-Szabo, Die Diffusionssauerstoffelektrode, Zt. f. Elektrochemie **33**, 15 (1927).

Der Verfasser betrachtet hier Elektroden, denen der Sauerstoff unter einem kleinen Überdruck zugeführt wird. Als Elektroden verwendet er Kohle, Platin auf indifferentem Trägermaterial und Platin auf Kohle. Die Wirkung der Kohle wird so erklärt, daß eine intermediäre Bildung eines Oxydationsproduktes angenommen wird, das dann wieder zerfällt und so mit Wasser Hydroxylionen liefert. $xC + O \rightarrow C_xO$, $C_xO + H_2O \rightarrow xC + 2OH' + 2O$. Als solche Verbindung vom Typus C_xO wird C_3O vermutet.

6. Staudinger, Die Ketone, Stuttgart 1912.

7. E. Donath und O. Burian, Die Kohlensuboxyde, 1924.
Brodie, Ann. d. Chemie **169**, 270.
Berthelot, Bul. S. Chim. **26**, 101.
Diels, Berichte **39**, 687; **40**, 355; **41**, 86, 3426; **50**, 498.
Michael, Berichte **39**, 1915.
Staudinger, Berichte **41**, 906; **41**, 4461.

Brodie und Berthelot stellen „Kohlensuboxyde" dar, indem sie von Kohlenoxyd ausgehen, das sie durch ein Induktionsrohr — eine Röhre analog einem Ozonisator — schicken, wobei sie eine teerige Masse erhalten, aus der die Verbindungen C_4O_3 und C_5O_4 isoliert wurden. Weiterhin konnte von Berthelot noch die Bildung von C_8O_3 beobachtet werden.

Diels stellt Kohlensuboxyd, C_3O_2, dar aus Malonsäure durch Wasserentzug mit Phosphorpentoxyd. Die Ausbeute beträgt dabei zwischen 10 und 20%.

Staudinger geht aus von halogenierter Malonsäure, der er durch Zink das Halogen entzieht und so Kohlensuboxyd enthält.

Eine Lösung von 30 g Dibrommalonsäuredichlorid in 300 ccm absolutem Äther wird in einem geräumigen Kolben zu 20 g Zinkspänen so zufließen gelassen, daß ständig heftiges Sieden stattfindet. Äther und Suboxyddämpfe werden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Ausbeute ca. 80%. An Stelle von Äther kann Essigester verwendet werden, die Ausbeute beträgt dann allerdings nur 40—50%, jedoch kann in diesem Falle das Suboxyd leichter abdestilliert werden.

Kohlensuboxyd schmilzt bei −107 bis −108°, siedet bei +7° (761 mm), das spezifische Gewicht beträgt $D^{-12} = 1{,}13$.

Bei tiefen Temperaturen geht es über in $(C_3O_2)x$ und bildet eine dunkelrote hygroskopische Masse, die mit Wasser unter CO_2-Abgabe sich eosinfarben löst. Bei höherer Temperatur bilden sich unter Selbsterhitzung teerige Produkte, die sauerstoffärmer sind.

8. M. Schenk, Über die katalytische Wirkung der Kohle in galvanischen Primärelementen, Dissertation Basel 1927.

In dieser Arbeit wird das System Kohle—Graphit—chemischer Depolarisator betrachtet, wobei stufenweise die Verhältnisse der drei Komponenten geändert und auf Stromausbeute und Nutzeffekt untersucht werden. In allen Fällen wird eine Verschiedenheit der Ergebnisse konstatiert zwischen Graphit und Kohle, insbesondere ist bei Verwendung von Braunstein als Depolarisator die Stromausbeute in Kombination mit Kohle wesentlich besser als in Kombination mit Graphit (z. B. 40% Kohle + 60% Braunstein ergeben eine Ausbeute von 15,6%, 40% Graphit + 60% Braunstein dagegen trotz besserer Leitfähigkeit des Graphits gegenüber Kohle nur eine Ausbeute von 7,1%).

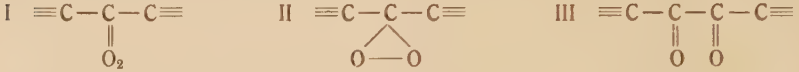
An weiteren Publikationen seien noch erwähnt:

Theodor Wulf, Einfluß des Druckes auf die E. M. K. der Gaselektroden, Zt. f. physikal. Chemie **48**, 87 (1904). Auf Grund thermodynamischer Berechnungen, die durch Experimente bestätigt sind, findet der Verfasser, daß für Verzehnfachung des Druckes eine Spannungszunahme für Sauerstoff von 0,0144 Volt eintritt.

F. Haber und Fleischmann, Über Gasketten bei hohen Temperaturen, Zt. f. Elektrochemie **12**, 415 (1906).

Otto Ruff, P. Mantner und F. Ebert, Zur Frage amorpher Kohlenstoff oder Graphit, Zt. f. anorg. allg. Chemie **167**, 185 (1927). Die Verfasser finden, daß das Adsorptionsvermögen von Maß und Art der Oberfläche abhängt, daß jedoch überdies die Art der Kohle noch eine besondere Rolle spielt. Es werden für den Vorgang der Adsorption einzelne aktive Atome der Kohle angenommen, deren Freilegung von der Art des Kohlematerials und der Art der Verteilung abhängt.

W. E. Garner und Mc Kie, Die Adsorptionswärme von Sauerstoff an Kohle, Journ. Chem. Soc., London 1927, 2451. Nach Ansicht der Verfasser geschieht die Adsorption des Sauerstoffes an der Kohle je nach den Versuchsbedingungen auf verschiedene Art, was durch drei Formeln wiedergegeben wird. Von diesen verschiedenen Komplexen sind I und II koexistent im Temperaturbereich bis 100°, von dort bis 200° nur II, und bei noch höheren Temperaturen bildet sich III.



A. Schmid, Die Diffusionsgaselektrode, Enke, Stuttgart 1923; Die kinetische Katalyse, Enke, Stuttgart 1925.

Übersicht der Patente.

Nr. 101309, H. D. Nyberg. Das Patent beschreibt eine Kette von der Zusammensetzung: Zn Hg / NaOH 10 % ig / Kohle, deren Klemmenspannung 1,10—118 Volt beträgt. Über die Herstellung der Kohle, die den wesentlichen Teil des Elementes darstellt, werden folgende Angaben gemacht: Koks, der bis 20 % Asche enthalten darf, wird fein gemahlen und gesiebt und mit Teer oder anderen Bindemitteln vermengt und zu Elektroden geformt, die eine Wandstärke von 5—10 mm haben. Die Form dieser Elektroden wird so gewählt, daß sie gleich als Behälter für das ganze Element dienen können. Die geformte Elektrode wird dann bei 800° während $^1/_2$—1 Stunde gebrannt. Die Imprägnierung der Elektroden erfolgt mit Paraffin.

Nr. 90791, E. W. Jungner. „Die Imprägnierung der Kohle erfolgt mit einem für das Gefühl fettigen organischen Stoff."

Die nun folgenden Patente, die von der S. A. Le Carbone in Gennevillier angemeldet sind, geben ein deutlicheres Bild über die Möglichkeiten Kohleelektroden gegen Vernässung zu schützen.

Nr. 100784 ist noch ziemlich allgemein gehalten und sagt nur, daß die Imprägnierung dermaßen gewählt werden müsse, daß das Wasser, das trotzdem in die Kohle eindringe, in seiner Menge so klein sein müsse, daß es im gleichen Maße des Eindringens auch aus der Kohle wieder abdunste.

Nr. 105584. Als Imprägnierung werden hier eine Reihe von Kolloiden vorgeschlagen, z. B. arrow root, Kartoffelstärke, eine Aufschlämmung von Kieselsäurehydrat (2—5 %), ferner Cellophan, Flachsgewebe, das mit Schwefelsäure und Natriumsilikat behandelt wird, oder endlich die Verwendung einer Kolloidhaut mit einer Schicht zwischen dieser und der Elektrode, bestehend aus einer plastischen Masse, die den Strom gut leitet (plombinage).

Nr. 106877. Die Elektrode wird gasdurchlässig und flüssigkeitsundurchlässig gemacht durch eine dünne Schicht einer Seife, die durch den Strom nicht zersetzbar und gut leitend ist. Als Beispiel wird Zink—oleat—stearat gegeben. Die Imprägnierung erfolgt so, daß zuerst Natriumseife in Lösung auf die Elektrode gebracht wird und nachher mit Lösungen von Zinksalzen nachbehandelt wird oder aber so, daß die Zinkseife zuerst gefällt und getrocknet wird und dann in Benzol gelöst zur Imprägnierung verwendet wird.

Nr. 114764. Die Imprägnierung erfolgt mit einer Lösung von 50 g Paraffin in 6 Liter Benzin, in die man die Elektroden 5—10 Sekunden eintaucht und dann während 24 Stunden bei 50° trocknet.

Nr. 115190 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von feinem Kohlepulver, um dieses für Wasser unbenetzbar zu machen. Das feine Pulver wird — eventuell mit Zusätzen von Graphit — mit Stärkelösungen oder Fischleim behandelt.

Nr. 115793. Feinstes Kohlepulver, das durch ein Sieb Nr. 400 gesiebt wurde, wird mit einem Bindemittel, das beim Glühen nur einen minimalen Rückstand hinterläßt, zu einer Paste verarbeitet. Mit dieser Paste wird nun die gegen Wasserdurchlaß zu schützende Elektrode in dünner, völlig zusammenhängender Schicht überkleidet, die durch Erhitzen auf 800° auf der Elektrode festgebrannt wird. Durch einen kräftigen Luftstrom wird die sich bildende dünne Schicht der äußerst harten Kohle stark mit Luft beladen.

Ein weiteres Verfahren besteht darin, daß das feinste Kohlepulver in Wasser verrührt wird und die Elektroden in diese Aufschlämmung getaucht werden. Nach dem Trocknen bei ca. 100° wird auch hier Luft in starkem Strom auf die gebildete Schicht einwirken gelassen.

Endlich wird noch ein Gemisch von Kohlepulver, Wasser und Petroleum vorgeschlagen, mit dem die Elektroden wie im zweiten Beispiel behandelt werden.

Curriculum vitae.

Ich, Ulrich Georg Otto Grimm, Sohn des Georg Otto Grimm (Prokurist) und seiner Gattin Mily, geb. Seemann, Bürger von Hinwil, wurde am 20. November 1902 in Baden (Aargau) geboren. Nach Übersiedlung meiner Eltern nach Weinfelden besuchte ich dort die Primar- und Sekundarschule und in Frauenfeld die Kantonsschule, die ich im Herbst 1921 mit dem Reifezeugnis verließ.

Meine Studienzeit an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich erstreckt sich über die Zeit von Herbst 1921 bis Herbst 1925 und fand ihren Abschluß mit der Erlangung des Diploms als Ingenieur-Chemiker.

Im Herbst gleichen Jahres bezog ich eine Assistentenstelle bei Herrn Professor Dr. A. Schmid am Institut für physikalische Chemie der Universität Basel, die ich bis Juli 1928 inne hatte. In dieser Epoche erhielt ich die ersten Anregungen zu vorliegender Arbeit und konnte auch einen Teil der Experimente durchführen.

Im Juli 1928 verreiste ich nach England, wo ich während $1^1/_2$ Jahren in der Technik arbeitete. Auch während dieser Zeit hatte ich Gelegenheit meine Arbeit zu fördern, und es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle auch meinem damaligen Chef, Herrn Dr. O. Bornhauser, für weitere Anregungen zu dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Zu Beginn des Jahres 1930 kehrte ich wieder in die Schweiz zurück und war von diesem Zeitpunkte an wieder an der Universität Basel immatrikuliert, um vorliegende Arbeit weiterzuführen und abzuschließen. Im Sommersemester 1931 besuchte ich auch noch das mineralogische Praktikum bei Herrn Professor Dr. Reinhard.

Während meiner Studienzeit in Zürich hörte ich Vorlesungen der Herren Professoren: Staudinger, Treadwell, Bosshard, Fierz, Baur, Wiegner, Winterstein, Rudio, Niggli, Scherrer, Tank, Kummer, von Gonzenbach, Eder, Ermatinger, Guil-

land, Medicus, Viollier, Seippel, Vetter, Jaccard, Böhler und Leermann und besuchte die Praktika der Herren Treadwell, Bosshard, Fierz, Staudinger, Baur, Scherrer, Niggli und von Gonzenbach.

In Basel besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. A. Schmid und belegte das mineralogische Praktikum, sowie das physikalisch-chemische Praktikum. Ich danke ganz besonders den beiden Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. A. Schmid für das mir stets bewiesene Interesse an meiner Arbeit und für ihre Hilfe.